



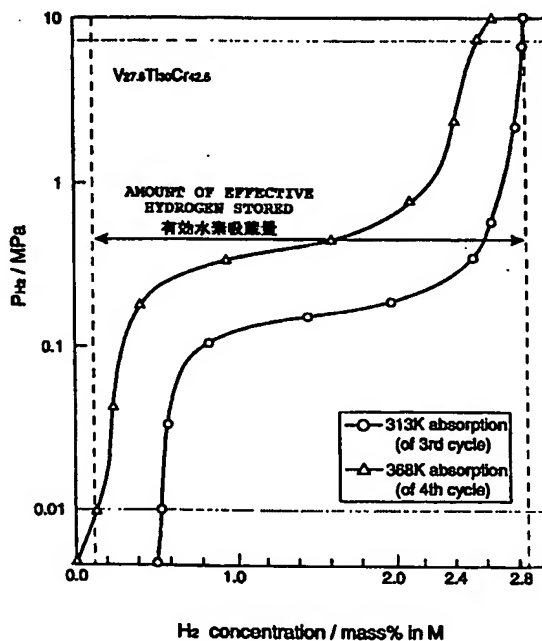
(51) 国際特許分類 C22C 27/02, H01M 8/04, C01B 3/00	A1	(11) 国際公開番号 WO00/58529  (43) 国際公開日 2000年10月5日(05.10.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06546  (22) 国際出願日 1999年11月24日(24.11.99)  (30) 優先権データ 特願平11/86866 1999年3月29日(29.03.99) JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 東北テクノアーチ (TOHOKU TECHNO ARCH CO., LTD.)(JP/JP) 〒980-0845 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉468番地 Miyagi, (JP) (71) 出願人 ; および (72) 発明者 岡田益男(OKADA, Masuo)(JP/JP) 〒982-0807 宮城県仙台市太白区八木山南3丁目9の6 Miyagi, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 栗岩貴寛(KURIHWA, Takahiro)(JP/JP) 〒980-0813 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋3の6の17 佐藤方 Miyagi, (JP)	(74) 代理人 弁理士 重信和男, 外(SHIGENOBU, Kazuo et al.) 〒102-0083 東京都千代田区麹町4丁目6番8号 ダイニチ麹町ビル3階 Tokyo, (JP)  (81) 指定国 CA, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  添付公開書類 国際調査報告書  <div style="text-align: center; font-size: 2em;"> <i>See US</i>  <i>6835490</i> </div>	

(54) Title: ALLOY FOR HYDROGEN STORAGE, METHOD FOR ABSORPTION AND RELEASE OF HYDROGEN USING THE ALLOY, AND HYDROGEN FUEL CELL USING THE METHOD

(54) 発明の名称 水素吸蔵合金および該合金を用いた水素の吸放出方法並びに該方法を用いた水素燃料電池

(57) Abstract

A method for absorbing and releasing which comprises repeating the application of a hydrogen pressure to an alloy for hydrogen storage having a body-centered cubic structure and exhibiting two step or gradient plateau property in the relationship between the amount of the hydrogen absorbed and the pressure of hydrogen and the exposure of the alloy under reduced pressure, characterized in that, at least for a period of time in the process of hydrogen release, the temperature of the alloy in the process of hydrogen release ( $T_2$ ) is lower than that in the process of hydrogen absorption, that is  $T_2 > T_1$ . The method allows the release and use of the hydrogen stored in the lower pressure region in a two step plateau or the lower portion region of a gradient plateau.



## (57)要約

本発明は、水素吸蔵量と水素圧力との関係において二段プラトー特性もしくは傾斜プラトー特性を示す体心立方構造型水素吸蔵合金に対して水素加圧と減圧とを適宜繰り返し実施して水素の吸放出を行う水素の吸放出方法において、水素放出過程の少なくとも一時期において前記水素吸蔵合金の温度（ $T_2$ ）を、水素吸蔵過程における水素吸蔵合金温度（ $T_1$ ）よりも高い温度（ $T_2 > T_1$ ）とすることにより、従来有効水素として利用できなかった低圧プラトー領域または傾斜プラトー下部領域における吸蔵水素を放出させて利用可能とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサウ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ヴェトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ニュー・スラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノルウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジラランド	
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明 細 書

水素吸蔵合金および該合金を用いた水素の吸放出方法並びに該方法を用いた水素燃料電池

## 技 術 分 野

本発明は、水素吸蔵合金に対して水素加圧と減圧を繰り返して行う水素の吸放出方法に関するものであり、さらに詳しく述べるならば、二段プラトーあるいは傾斜したプラトーを有する水素吸蔵合金に関し、特に実用的な圧力範囲と温度範囲において放出される水素量を増大させる水素の吸放出方法、及びその吸放出方法に好適な水素吸蔵合金並びに前記水素の吸放出方法を用いた水素燃料電池に関するものである。

## 背 景 技 術

現在、石油等の化石燃料の使用量が増加することに伴い増大する $\text{NO}_x$ （窒素酸化物）による酸性雨や、また同様に増大する $\text{CO}_2$ による地球温暖化が懸念されており、これらの環境破壊が深刻な問題となってきていることから、地球に優しい各種クリーンエネルギーの開発・実用化が大きな関心を集めている。この新エネルギー開発の一環として水素エネルギーの実用化が挙げられる。水素は地球上に無尽蔵に存在する水の構成元素であって、さまざまな一次エネルギーを用いて作り出すことが可能であるばかりか、燃焼生成物が水だけであるために環境破壊の心配がなく、従来の石油に変わる流体エネルギーとして使用が可能である。また電力と異なり貯蔵が比較的容易であるなど優れた特性を有している。

このため近年においては、これら水素の貯蔵および輸送媒体として水素吸蔵合金の検討が活発に実施され、その実用化が期待されている。これら水素吸蔵合金とは、適当な条件で水素を吸収、放出できる金属・合金のことであり、この合金を用いる事により、従来の水素ボンベと比較して低い圧力でしかも高密度に水素を貯蔵することが可能であり、その体積密度は液体水素あるいは固体水素とほぼ

同等かそれ以上である。

これら水素吸蔵合金としては、例えば特開平10-110225号公報にて提案されているように、V, Nb, TaあるいはCrTiMn系、CrTiV系などの体心立方構造（以後「BCC型」と呼称する）を有する水素吸蔵合金が主に検討されている。これらの合金は現在までに実用化されているLaNi<sub>5</sub>などのAB<sub>5</sub>型合金あるいはTiMn<sub>2</sub>などのAB<sub>2</sub>型合金に比較して水素吸蔵量が多いことが知られている。これはBCC型合金では水素吸蔵サイト数が多いためでありH/M=2程度（H:吸蔵水素原子、M:合金構成元素。原子量50程度Vなどの場合約4.0wt%）と極めて大きい。

これら比較的大きな水素吸蔵量を有するBCC型合金は Reilly and R.H. Wiswall; Inorg. Chem. 9(1970) 1678 において示されるように、その水素吸蔵過程において二段階の反応を行ない水素化物を形成することが知られている。例えばVは、常温において水素と反応し、水素圧力に応じて2種類の水素化物を形成する。まず、水素圧力が低圧である反応初期には $V \rightarrow VH_{0.8}$  ( $\alpha$ 相 $\rightarrow\beta$ 相)という極めて安定な水素化物を形成し（以後「低圧プラトー部」と呼称）、室温付近ではこの逆反応はほとんど生じない。更に水素圧力を印加すると $VH_{0.8} \rightarrow VH_{2.01}$  ( $\beta$ 相 $\rightarrow\gamma$ 相：高圧プラトー部と呼称)という水素化物を形成する。この反応の平衡水素圧は室温付近で数気圧程度と適当な圧力であることから、これらV含有BCC合金が高容量水素吸蔵合金として熱心に研究されている。

図1は、これら前記した低圧プラトー部並びに高圧プラトー部の二段プラトーを有するV単体のPCT曲線の概念図である。この図1の水素圧力 $10^{-1}$ Paにおける平坦部が低圧プラトー部であり、 $10^6$ Paにおける平坦部が高圧プラトー部である。なお低圧プラトー部と高圧プラトー部の傾斜部はジューベルトの法則に従う領域である。V以外にこれら二段プラトーを有する金属としてはNb（低圧相NbH、高圧相NbH<sub>2</sub>）がある。また高温作動ではあるがTiが $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ と変態して二段プラトーを示す。さらに二段プラトーを有する金属間化合物としては40℃付近で動作するFeTiがある。さらに、(Zr, Ti)V<sub>2</sub>などの合金は傾斜プラトーを示し、これらの合金も水素吸蔵合金として使用されている。

また、前述のような二段プラトーや傾斜プラトー特性により高容量水素吸蔵合金とする思想に立脚したと考えられる従来技術としては以下のようなものがある。

(イ) 体心立方構造のTi合金にスピノーダル分解組織を発現する(前掲特開平10-110225号公報)

(ロ) Ti-Cr-V系合金にCu及び/又は希土類元素を添加する(前掲特公平4-77061号公報)

(ハ) Ti合金溶湯を急冷して室温にてBCC相単相とする(特開平10-158755号公報)

(ニ) Ti-Crを主要元素とするBCC合金の格子定数を調整する(特開平7-252560号公報)

これら上記した水素吸放出方法の内、水素の吸放出温度についての記述があるものは特開平10-110225号公報や特開平7-252560号公報であり、該方法は、いずれも一定温度で水素の吸放出を行う方法である。なお、後者の特開平7-252560号公報では活性化前処理は前段の低温と後段の高温の二段階処理で行われているが、吸放出温度は一定(20℃)である。また、特公昭59-38293号公報では、BCC合金ではない六方晶Ti-Cr-V系合金に水素を吸収させ、100℃以上に加熱する方法(第4欄第32~39行)も一定温度での吸放出方法である。

しかしながら、これら高容量水素吸蔵合金として多く検討されているV含有BCC合金等の前記二段プラトー特性を有する水素吸蔵合金においては、前述のように、低圧プラトー部における水素吸蔵反応が室温では水素との反応側にのみ進行することから、これら低圧プラトー部において吸蔵された水素を取り出して、有効水素として使用することは実施されていなかった。

つまり、前掲特開平10-110225号公報や特公平4-77061号では、これら低圧プラトー部については言及されておらず、また後者ではTiH<sub>2</sub>(高圧プラトー部化合物)の生成を避けるとの教示があるところから低圧プラトーと高圧プラトーとの間における水素吸蔵反応を利用しているに留まっていると言

える。

一般に、純V、純Nbをはじめとする体心立方構造型水素吸蔵合金から取出される水素の量は理論量に対して非常に低いと言われている(新版 水素吸蔵合金—その物性と応用—大角泰章著 アグネ技術センター刊(1992年2月5日新版第1刷)、第340～341頁)。

現在までに実用化されているLaNi<sub>5</sub>などのAB<sub>5</sub>型合金あるいはBCC型合金においては合金成分を制御することにより水素との反応平衡圧力を制御する事が可能である。また水素吸蔵合金の水素との平衡圧力は作動温度により制御することが可能であるが、これら従来の合金開発は前述の低圧プラトー部における水素吸蔵特性を改良することを特に意識したものではない。

よって、前記BCC型水素吸蔵合金における吸蔵水素の高容量化の為に、BCC型合金の $\beta$ 相領域(低圧プラトー部と高圧プラトー部間のジープルツ則に従う領域)の他に、 $\alpha$ 相 $\rightarrow$  $\beta$ 相間即ち低圧プラトー部の反応(例えばVにおいてはV $\rightarrow$ VH<sub>0.8</sub>の反応)における水素を吸蔵・放出反応に寄与させることが有効であると考えられるが、未だにその手法は開示されていない。

したがって、本発明は、従来の二段プラトーもしくは傾斜プラトー部を示す純V、純Nbあるいはそれら金属と類似の水素吸蔵放出反応を示す固溶体をはじめとするTi-Cr系などのBCC固溶体合金について、 $\alpha$ 相 $\rightarrow$  $\beta$ 相間即ち低圧プラトー部の反応及び低圧 $\beta$ 相領域(低圧プラトー部と高圧プラトー部間のジープルツ則と類似の挙動を示す低圧領域部分)の水素を可逆的に水素吸放出反応に寄与させ、より多くの水素を吸放出可能とする水素吸蔵合金および該合金を用いた水素の吸放出方法並びに該方法を用いた水素燃料電池を提供することを目的とする。

## 発 明 の 開 示

上記した目的を達成するために、本発明の水素吸蔵合金は、水素吸蔵量と水素圧力との関係において二段プラトー特性もしくは傾斜プラトー特性を示す体心立方構造型相を主相とする水素吸蔵合金であって、水素放出過程の少なくとも一時

期において該合金温度 ( $T_2$ ) を、水素吸蔵過程における合金温度 ( $T_1$ ) よりも高い温度 ( $T_2 > T_1$ ) とする事により、前記二段プラトーにおける低圧プラトー領域或いは傾斜プラトーの下部プラトー領域の吸蔵水素の少なくとも一部を放出可能となるように合金を構成する金属の組成比率を低圧プラトー領域或いは傾斜プラトーの下部プラトー領域における合金中の吸蔵水素の安定性を低減化するように適正化したことを特徴としている。

この特徴によれば、従来において放出されることなく利用されることのなかった低圧プラトー領域或いは傾斜プラトーの下部プラトー領域の吸蔵水素を、合金中の吸蔵水素が不安定化することで、水素放出過程における該合金の温度を高温 ( $T_2$ ) とすることにより前記低圧プラトー領域或いは傾斜プラトーの下部プラトー領域からの水素放出を容易とすることができ、利用可能な水素として取り出すことが可能となり、結果的にこれら水素吸蔵合金において利用可能な水素量を増大させることができる。

本発明の水素吸蔵合金は、前記水素吸蔵過程における合金温度 ( $T_1$ ) が地球生活圏内の極低温から 373 K の範囲とされていることが好ましい。

このようにすれば、水素吸蔵過程における合金温度 ( $T_1$ ) が常温領域に近いものとしてことができ、実用性を向上できる。

本発明の水素吸蔵合金は、前記吸蔵水素の安定性を低減化するように適正化された組成を有する水素吸蔵合金が、Nb, Ta, W, Mo, Ti, Cr, Mn, Fe, Al, B, Co, Cu, Ge, Ni 及び Si の少なくとも一種以上を 0 ~ 95 at% 含有する V 合金であることが好ましい。

このようにすれば、これらの組成を有する合金は、合金中の吸蔵水素を不安定化する効果が高く、水素放出過程において昇温することにより、低圧プラトー領域或いは傾斜プラトーの下部プラトー領域から多くの水素を放出させるために好適である。

本発明の水素吸蔵合金は、前記吸蔵水素の安定性を低減化するように適正化された組成を有する水素吸蔵合金が、 $V_a Ti_{(41-0.4a+b)} Cr_{(59-0.6a-b)}$ 、但し、 $0 \leq a \leq 70 \text{ at\%}$ 、 $-10 \leq b \leq 10$  で表される基本組成を有する合金である

ことが好ましい。

このようにすれば、これらの組成を有する合金は、高圧プラトー領域における水素吸蔵量が多いばかりか、合金中の吸蔵水素を不安定化する効果が高く、水素放出過程において昇温することにより、低圧プラトー領域或いは傾斜プラトーの下部プラトー領域から多くの水素を放出させるために好適であって、利用可能な有効水素量が多いことから高い実用性を有する。

本発明の水素吸蔵合金は前記水素の安定性を低減化するように適正化された組成を有する水素吸蔵合金が、 $V_{(a-d)}M_2dT i_{(41-0.4a+b)}Cr_{(59-0.6a-b-c)}M_c$ 、但し  $0 \leq a \leq 70 \text{ at } \%$ 、 $-10 \leq b \leq 10 + c$ 、 $0 \leq c$ 、 $0 \leq d \leq a$ 、 $M$ はNb, Mo, Ta, W, Mn, Fe, Al, B, C, Co, Cu, Ge, Ln (各種ランタノイド系金属)、及びN, Ni, P, Siから選ばれた少なくとも一種類以上の元素で表され、 $M_2$ はMo, Nb, Ta, W, Mn, Fe及びAlから選ばれた少なくとも一種以上の元素を表される基本組成を有する合金であることが好ましい。

このようにすれば、これらの組成を有する合金は、高圧プラトー領域における水素吸蔵量が多いばかりか、合金中の吸蔵水素を不安定化する効果が高く、水素放出過程において昇温することにより、低圧プラトー領域或いは傾斜プラトーの下部プラトー領域から多くの水素を放出させるために好適であって、利用可能な有効水素量が多いことから高い実用性を有するとともに、前記ランタノイド系金属やN, Ni, P, Siから選ばれた少なくとも一種以上の元素を適宜添加することにより、これら合金の融点の低下やそれに伴うプラトー部の平坦性の向上が図られ、スピノーダル分解が生じやすい熱処理を施さないか、処理時間を短時間とすることで吸蔵量の低下を抑止することが可能になるという効果が得られる。

本発明の水素吸蔵合金は、前記適正化された水素吸蔵合金の組織構造が、体心立方構造単相であってスピノーダル分解相を有しないか、あるいは体心立方構造相と不可避免的に生成する最小限のスピノーダル分解相のみを有するものであることが好ましい。

このようにすれば、水素吸蔵合金は最小限のスピノーダル分解相を有するかま



たはスピノーダル分解相を有しないことから、これらスピノーダル分解相の生成による吸蔵水素量の低減を最小限に抑えることができる。

本発明の水素吸蔵合金を用いた水素の吸放出方法は、水素吸蔵量と水素圧力との関係において二段プラトー特性もしくは傾斜プラトー特性を示す体心立方構造型水素吸蔵合金に対して水素加圧と減圧とを適宜繰り返して実施して水素の吸放出を行う水素の吸放出方法であって、水素放出過程の少なくとも一時期において前記水素吸蔵合金の温度 ( $T_2$ ) を、水素吸蔵過程における水素吸蔵合金温度 ( $T_1$ ) よりも高い温度 ( $T_2 > T_1$ ) とすることを特徴としている。

この特徴によれば、従来において放出されることなく利用されることのなかった低圧プラトー領域或いは傾斜プラトーの下部プラトー領域の吸蔵水素を、利用可能な水素として取り出すことが可能となり、これら水素吸蔵合金において利用可能な水素量を増大させることができる。

本発明の水素吸蔵合金を用いた水素の吸放出方法は、前記水素吸蔵過程における合金温度 ( $T_1$ ) が地球生活圏内の極低温から 373 K の範囲とされていることが好ましい。

このようにすれば、水素吸蔵過程における合金温度 ( $T_1$ ) が常温領域に近いものとしてでき、実用性を向上できる。

本発明の水素吸蔵合金を用いた水素の吸放出方法は、前記水素吸蔵合金が、該合金の温度を前記高温 ( $T_2$ ) とした際に、前記二段プラトーにおける低圧プラトー領域或いは傾斜プラトーの下部プラトー領域の吸蔵水素の少なくとも一部を放出可能となるように合金を構成する金属の組成比率を低圧プラトー領域或いは傾斜プラトーの下部プラトー領域における合金中の吸蔵水素の安定性を低減化するように適正化したものであることが好ましい。

このようにすれば、合金中の吸蔵水素が不安定化することで、水素放出過程における該合金の温度を高温 ( $T_2$ ) とすることにより、前記低圧プラトー領域或いは傾斜プラトーの下部プラトー領域からの水素放出を容易とすることができ、結果的に、有効水素量を増大させることができる。

本発明の水素吸蔵合金を用いた水素の吸放出方法は、前記適正化処理の手法

が、前記低圧プラトー領域或いは傾斜プラトーの下部プラトー領域における合金中の吸蔵水素の安定性を低減化するように合金を構成する金属の組成比率を適正化処理して成ることが好ましい。

本発明の水素吸蔵合金を用いた水素の吸放出方法は、前記吸蔵水素の安定性を低減化するように適正化された組成を有する水素吸蔵合金が、Nb, Ta, W, Mo, Ti, Cr, Mn, Fe, Al, B, Co, Cu, Ge, Ni及びSiの少なくとも一種以上を0～95at%含有するV合金であることが好ましい。

このようにすれば、これらの組成を有する合金は、合金中の吸蔵水素を不安定化する効果が高く、水素放出過において昇温することにより、低圧プラトー領域或いは傾斜プラトーの下部プラトー領域から多くの水素を放出させるために好適である。

本発明の水素吸蔵合金を用いた水素の吸放出方法は、前記吸蔵水素の安定性を低減化するように適正化された組成を有する水素吸蔵合金が、 $V_aTi_{(41-0.4a+b)}Cr_{(59-0.6a-b)}$ 、但し、 $0 \leq a \leq 70 \text{ at\%}$ 、 $-10 \leq b \leq 10$ で表される基本組成を有する合金であることが好ましい。

このようにすれば、これらの組成を有する合金は、高圧プラトー領域における水素吸蔵量が多いばかりか、合金中の吸蔵水素を不安定化する効果が高く、水素放出過において昇温することにより、低圧プラトー領域或いは傾斜プラトーの下部プラトー領域から多くの水素を放出させるために好適であって、利用可能な有効水素量が多いことから高い実用性を有する。

本発明の水素吸蔵合金を用いた水素の吸放出方法は、前記水素の安定化を低減化するように適正化された組成を有する水素吸蔵合金が、 $V_{(a+b)}M2_dTi_{(41-0.4a+b)}M_c$ 、但し $0 \leq a \leq 70 \text{ at\%}$ 、 $-10 \leq b \leq 10+c$ 、 $0 \leq c$ 、 $0 \leq d \leq a$ 、MはNb, Mo, Ta, W, Mn, Fe, Al, B, C, Co, Cu, Ge, Ln (各種ランタノイド系金属)、及びN, Ni, P, Siから選ばれた少なくとも一種以上元素で表され、M2はMo, Nb, Ta, W, Fe及びAlから選ばれた少なくとも一種以上の元素を表される基本組成を有する合金であることが好ましい。

このようにすれば、これらの組成を有する合金は、高圧プラトー領域における水素吸蔵量が多いばかりか、合金中の吸蔵水素を不安定化する効果が高く、水素放出過において昇温することにより、低圧プラトー領域或いは傾斜プラトーの下部プラトー領域から多くの水素を放出させるために好適であって、利用可能な有効水素量が多いことから高い実用性を有するとともに、前記ランタノイド系金属やN, Ni, P, Siから選ばれた少なくとも一種以上の元素を適宜添加することにより、これら合金の融点の低下やそれに伴うプラトー部の平坦性の向上が図られ、スピノーダル分解が生じやすい熱処理を施さないか、処理時間を短時間とすることで吸蔵量の低下を抑止することが可能になるという効果が得られる。

本発明の水素吸蔵合金を用いた水素の吸放出方法は、前記適正化された水素吸蔵合金の組織構造が、体心立方構造単相であってスピノーダル分解相を有しないか、あるいは体心立方構造相と不可避免的に生成する最小限のスピノーダル分解相のみを有するものであることが好ましい。

このようにすれば、水素吸蔵合金は最小限のスピノーダル分解相を有するかまたはスピノーダル分解相を有しないことから、これらスピノーダル分解相の生成による吸蔵水素量の低減を最小限に抑えることができる。

本発明の水素燃料電池は、水素吸蔵合金を内包する水素貯蔵タンクと、前記水素吸蔵合金を直接或いは該吸蔵合金の雰囲気温度を昇温または冷却する温度調節手段と、該水素貯蔵タンクより供給される水素を化学変化させることにより電力を出力可能な燃料電池セルと、水素吸蔵時における前記水素吸蔵合金の温度 ( $T_1$ ) に対して、水素放出時の少なくとも一時期において、前記合金温度を前記吸蔵過程における温度 ( $T_1$ ) よりも高温 ( $T_2$ ) とする制御を行う制御部と、を具備することを特徴としている。

この特徴によれば、水素放出時において前記水素吸蔵合金の温度 ( $T_2$ ) が水素吸蔵過程における温度 ( $T_1$ ) に対して高温とされることにより、従来において水素吸蔵合金より放出されることなく利用されることのなかった低圧プラトー領域或いは傾斜プラトーの下部プラトー領域の吸蔵水素を、利用可能な水素として取り出すことが可能となり、燃料電池セルにて得られる電力量を増大させるこ

とが可能となる。

本発明の水素燃料電池は、前記制御部は、前記水素貯蔵タンクから前記燃料電池セルに供給される水素ガスの圧力、温度、流量を適宜制御可能とされていることが好ましい。

このようにすれば、水素ガスの圧力、温度、流量を制御することで、燃料電池セルにおける発電量を負荷に応じて適宜調節することが可能となり、該燃料電池セルにおいて使用される水素の利用効率を高めることができる。

本発明の水素燃料電池は、前記温度調節手段は、前記燃料電池セルから放出される熱または該燃料電池セルから排出される排出ガスの熱を前記昇温に利用可能とされていることが好ましい。

このようにすれば、前記水素吸蔵合金温度の昇温に燃料電池セルの放熱または排熱を利用可能となることから、これら水素吸蔵合金温度の昇温に電力等を必要とすることがなく、水素燃料電池全体における効率を高めることができる。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、V金属のPCT曲線の概念図である。

第2図は、 $\text{LaNi}_5$ 等における典型的な水素吸蔵解離曲線と温度の関係を示すグラフである。

第3図は、 $\text{LaNi}_5$ 等における水素放出時の温度上昇による水素放出量の変化を示すグラフである。

第4図は、 $\text{V}_x\text{-Ti}_{(40-0.4x)}\text{-Cr}_{(60-0.6x)}$  鑄造合金の水素吸蔵特性 (313 K) を示すグラフである。

第5図は、 $\text{V}_x\text{-Ti}_{37.5}\text{-Cr}_{(62.5-x)}$  熱処理合金における通常サイクル時の水素吸蔵特性を示すグラフである。

第6図は、 $\text{V}_{70}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{11.5}\text{Cr}_{18}$  合金において測定温度が水素吸蔵特性に及ぼす影響を示すグラフである。

第7図は、 $\text{V}_{70}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{11.5}\text{Cr}_{18}$  合金において測定温度が303 K及び323 Kである場合の水素吸放出特性を示すグラフである。

第8図は、二段プラトーを有するPCT曲線における温度差の影響（概念図）を示すグラフである。

第9図は、二段プラトーを有するPCT曲線における温度差による容量増大（概念図）を示すグラフである。

第10図は、 $V_{40}Ti_{25}Cr_{35}$ 合金について通常の吸放出サイクル（第2サイクル）及び本発明法によるサイクル（第3サイクル）を実施して得られた吸放出特性を示すグラフである。

第11図は、 $V_{30}Ti_{30}Cr_{40}$ 合金において測定温度が313Kである場合の水素吸放出特性を示すグラフである。

第12図は、図11で実施した吸放出サイクルに続いて第4及び第5サイクルを実施して得られた吸放出特性を示すグラフである。

第13図は、1573Kで各時間熱処理を施した $V_{35}Ti_{25}Cr_{40}$ 合金の第3サイクルの吸蔵特性を示すグラフである。

第14図は、 $V_xTi_{30}Cr_{(70-x)}$ 合金（ $X=27.5, 30, 32.5$ ）の368Kにおける吸蔵特性を示すグラフである。

第15図は、 $V_{27.5}Ti_{30}Cr_{42.5}$ 合金の313Kにおける水素吸蔵特性を示すグラフである。

第16図は、 $V_{27.5}Ti_{30}Cr_{42.5}$ 合金に本発明法を適用した場合の有効水素吸蔵特性を示すグラフである。

第17図は、 $V_{20}Ti_{35}Cr_{45}$ 試料を用いた温度差法の概念実証（放出時313K→368Kへと昇温、解離圧制御）を示すグラフである。

第18図は、本発明合金である $V_x-Ti_{(40-0.4x)}-Cr_{(60-0.6x)}$  鑄造合金に本発明合金作動方法を適用した水素吸蔵特性を示すグラフである。

第19図は、 $V_{40}Nb_3Ti_{25}Cr_{32}$ 合金における温度上昇の解離圧に及ぼす影響を示す水素吸蔵特性グラフである。

第20図は、 $V_x-Ti_{37.5}-Cr_{(62.5-x)}$  熱処理合金に本発明温度差法を適用した水素吸蔵特性を示すグラフである。

第21図は、本発明の水素燃料電池の実施形態を示すシステムフロー図ある。

第22図は、本発明の水素燃料電池に用いた燃料電池セルにおける電力生成のメカニズムを示す模式図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、図面に基づいて本発明を説明する。まず、本発明の合金の組成を上記のように定めた理由を説明すると、純Vにおける $V \rightarrow VH_{0.8}$  ( $\alpha \rightarrow \beta$ 相) 反応は極めて安定であり、 $VH_{0.8}$ から水素を実用的条件で解離させることは困難であるが、例えば673 K (300℃) において真空保持すれば脱水素が可能である。本発明の合金はTi及びCrによりVを大幅に置換することにより、 $V(M)H_{0.8}$ —尚「V(M)」はVの固溶体を指す—の安定性を低下させることにより、比較的低温の実用的温度でも水素を解離させるようにしたものである。本発明の合金はスピノーダル分解が起こり易い組成であるが、詳しくは後述のとおりスピノーダル分解組織は水素吸蔵特性を劣化させる要因となるので、不可避免的に形成される限度で許容されるものとした。

次いで、本発明合金の組成の限定理由を説明すると、Vは5～100 at%の組成範囲においてBCC単相を生成しうる。また、Ti、CrはVと合金化することにより、 $VH_{0.8}$ の安定性を低下させる元素である。Tiの原子半径 (1.47 Å) は、Vの原子半径 (1.34 Å) やCrの原子半径 (1.30 Å) より大きいために、VをTiおよびCrに置換を行うとき、Tiへの置換量がCrより大きくなると、BCC主相の格子定数が大きくなり、PCT曲線のプラトー圧が低下する。本発明の合金は前記Ti及びCrにてVを大幅に置換することにより、前記低圧プラトーにて生成する $V(M)H_{0.8}$ の安定性を低下させることにより、該合金の水素放出容量の増大を目指すものであるが、高圧プラトー部の水素解離圧は実用範囲内を維持する必要がある、そのためには、前記のTi及びCrによる置換を行う場合におけるTiとCrとの置換比率が重要な要素となってくる。

本発明における出発組成は、 $V_{70}Ti_{12}Cr_{18}$  (数字は原子%) である。この合金は純VからV-30 at%をTi-12 at%及びCr-18 at%に置換

を行ったもの、すなわち30at%のVをTi:Cr=4:6の比率にて置換を行った合金である。V全量をTi:Cr=4:6の比率にて置換を行った場合、 $Ti_{40}Cr_{60}$ なる合金が得られ、圧力条件の適正化のために $Ti_{41}Cr_{59}$ 合金V-0at%時の組成として基本式 $V_xTi_{(41-0.4a)}Cr_{(59-0.6a)}$ が導かれ(aは合金中のVの原子%を示す)、aの範囲が $0 \leq a \leq 70 \text{ at\%}$ と導かれる。

第4図に $V_x-Ti_{(40-0.4x)}-Cr_{(60-0.6x)}$  鑄造合金の313K(40℃)における水素吸蔵特性を示す。合金中のV量を80at%未満とした合金が良好な特性を有することが判る。

この合金の解離圧に適切な幅—すなわち作動温度に合わせて調節するため—をもたせるために、ある程度の解離圧調整が可能なように合成成分に選択幅を持たせたのがb項であり、 $-10 \leq b \leq 10 \text{ at\%}$ を基本とする。

第5図に $V_x-Ti_{37.5}-Cr_{(62.5-x)}$ ( $x=0 \sim 7.5$ )合金を1673K(1400℃)で1時間熱処理した熱処理合金の313K(40℃)における水素吸蔵特性(第3サイクル)を示す。図よりV含有量が5から7.5原子%と少量でも熱処理を施すことによりBCC結晶構造を有すれば2.8質量%の高い水素吸蔵量を有する事が判る。

更に、合金成分中のCr項を他成分にて置換を行う場合の置換成分をM、置換量をc-at%とすると、基本式は、 $V_xTi_{(41-0.4a+b)}Cr_{(59-0.6a-b-c)}M_c$ となる。ここで、M成分により解離圧が上昇する傾向が見られるので、b項は $-10 \leq b \leq 10 + c - a \text{ at\%}$ なる条件が導かれる。この合金は従来と同様に一定温度での水素吸放出に供することもできる。従来の合金では理論量の半分程度しか水素が取り出せなかったが、本発明合金では大幅な水素放出容量増大をもたらすとの利点がある。

第5図に示したとおり微量のVを含有したV-Ti-Cr系BCC型合金は高い吸蔵量を有することが判る。Vと同様にTi, Crに対してBCC結晶構造を形成しやすい元素としてMo, Nb, Ta, W, FeあるいはAlが知られており、これら元素をVの一部を置き換えBCC型構造をめざす事は状態図からも有効であると考えられ(前記のBCC形成促進成分を以後M2項と称する)、合金成

分中V項を前記M2項 (M2成分は前述のCr置換成分項、すなわちM項としても利用可能である) への置換量は $d - a \text{ at } \%$  ( $0 \leq d \leq a$ ) と定義できる。

かくして提供される本発明の水素吸蔵合金は、二段プラトー特性を有するV系水素吸蔵合金において、 $V_{(a-d)} M2_d Ti_{(41-0.4a+b)} Cr_{(59-0.6a-b-c)} M_c$ 、但し $0 \leq a \leq 70 \text{ at } \%$ 、 $-10 \leq b \leq 10 + c$ 、 $0 \leq c$ 、 $0 \leq d \leq a$ 、MはNb, Mo, Ta, W, Mn, Fe, Al, B, C, Co, Cu, Ge, Ln (各種ランタノイド系金属)、及びN, Ni, P, Siから選ばれた少なくとも一種類以上の元素を意味し、M2はMo, Nb, Ta, W, Mn, Fe及びAlから選ばれた少なくとも一種以上の元素を意味する組成式で表され、かつ合金主相が体心立方構造であり、スピノーダル分解組織を有さないか、あるいは不可避免的に生成するスピノーダル分解相を有することを特徴とするものである。

本発明の方法は、二段プラトーもしくは傾斜プラトー特性を示す水素吸蔵合金の低圧プラトー領域の吸蔵水素を有効に利用する方法として、低温度領域 ( $T_1$ ) で水素を吸蔵させ、放出過程において昇温を行い、高温領域 ( $T_2 > T_1$ ) にて低圧プラトー部の水素解離圧を上昇させることにより、低圧プラトー部の水素を放出させる水素の吸放出方法である。

前記低温度領域 ( $T_1$ ) の下限は人間が地球上で生活し、水素をエネルギー源として利用できるような生活圏での極低温であり、現在のところ243Kがそのような極低温の例である。また、前記高温領域 ( $T_2$ ) とは、前記吸蔵温度である低温度領域 ( $T_1$ ) より高い温度のことを示し、水素吸蔵合金を例えば燃料電池用のタンクに用いた場合、動作時 (すなわち水素放出過程に対応) に燃料電池部で生じる廃熱 (一般に70~100℃程度)、或いは専用のヒーター等の熱を用いることで実現できる。

この本発明の水素の吸放出方法は、各種体心立方型水素吸蔵合金に適用可能であるが、特にV合金、とりわけTi, Cr, Nb, Mo, Ta, W, Mn, Fe, Al, B, C, Co, Cu, Ge, Ln (各種ランタノイド系金属)、およびN, Ni, P, Siから選ばれた少なくとも一種以上の元素を0~95 at %含有するV系水素吸蔵合金に好ましく適用することができる。



より好ましくは、 $VH_{0.8}$ （或いは $V(M)H_{0.8}$ 、すなわち低圧プラト一部）の安定性を低下させた合金に低温で水素を吸蔵させ、放出過程末期に高温で放出させる水素吸放出方法を適用すると、より多くの水素を吸収・放出させることが可能である。放出サイクルは一部の期間では吸蔵時と同じ温度（ここまで述べてきた低温； $T_1$ ）にて放出を行っても良いが、少なくとも放出末期には、昇温により前記の高温（ $T_2$ ）にして水素を十分に放出させることが必要である。また、好ましくは前記高圧プラト一部における水素は、比較的低温（前記 $T_1$ と同一温度でも良い）にて放出を行い、水素放出過程末期において前記低圧プラト一部よりの水素を取り出すために合金を昇温して温度を前記高温（ $T_2$ ）として水素の放出を行う。

以下、本発明者の実験を引用して本発明における水素吸放出方法の効果をより具体的に説明する。なお、試料とした合金は、特に断らない限り、原料をインゴットの重量が14gになるように秤量し、40kPaのアルゴン雰囲気中でアーク溶解し、均質性を高めるために溶解・攪拌を3回繰り返してインゴットを得、次にこれを鑄造のまま試料にするか、あるいは1473Kで2時間Ar雰囲気中で均質化熱処理する方法で行った。

まず、現在活発に研究が行われているV量が多い $V_{70}Zr_{0.5}Ti_{11.5}Cr_{18}$ 合金についての測定を行った。測定前に測定温度において十分に排気させた後、測定温度で水素吸蔵特性を調べた。その結果を第6図（圧力組成等温線図：PCT線図）に示す。第6図により測定温度が低下するほどプラト一圧が低下し、吸蔵量が増加していることが分かる。

次に、上記の $V_{70}Zr_{0.5}Ti_{11.5}Cr_{18}$ 合金の水素吸放出特性を303K（30℃）及び323K（50℃）で測定した結果を第7図に示す。ここで303Kと323Kの放出特性を比較すると323Kと高温で動作した方がより多くの水素を放出させることが出来ることが分かる。これら第6図と第7図の結果をまとめると、低温で水素の吸蔵を行い、高温で水素を放出させればより多くの水素を吸放出させることが出来る。従来の一段プラト一を有する水素吸蔵合金（第2図参照）と異なり二段プラト一部を有する水素吸蔵合金は第7図に示した結果

より高温で作動させることにより低圧プラトー部分、あるいは傾斜プラトー部分が水素の吸蔵放出に寄与するために高温で作動させても吸放出量の明確な低下は見られない、すなわち低圧プラトー部分の利用が始まっていると考えられる。

ここで改めて背景技術の項で述べた一段プラトーを有する水素吸蔵合金のPCT線図（第2図及び第3図）を見てみると一段プラトー合金の場合高温にすることによる水素放出曲線の増加はほとんど生じていないことから、水素放出過程における動作温度の上昇による水素放出量の増加は二段プラトーあるいは傾斜プラトー部を有する水素吸蔵合金に対し極めて有効であることが解る。

ここで第6図、第7図の実験結果を基に、先に第1図に提示したV金属のPCT曲線概念図を参考に二段プラトーを有するPCT曲線における温度差の影響の概念図を作製、第8図として示す。今回検討を行った $V_{70}Zr_{0.5}Ti_{11.5}Cr_{18}$ 合金では放出量の向上が見られた。そこで低温であるT1と高温であるT2で作動させた場合の比較を行うと両者の吸放出量に差異が殆ど見られないものの合金内に残存する水素量に大きな違いが生じているものと考えられる。そこで低温であるT1で吸蔵後、T1より高温であるT2で放出を行った場合、すなわち温度差法を導入した場合の水素容量の増大概念図を第9図に示す。従来の単一プラトー部を有する水素吸蔵合金と異なり二段プラトーを有する水素吸蔵合金の場合合金設計の適正化、放出過程の査収時を中心に昇温することにより二段プラトー、あるいは傾斜プラトーを有する水素吸蔵合金に対し水素放出過程で動作温度を上昇することにより低圧プラトー一部に関連する部位を水素の吸放出に寄与させることが可能となれば水素吸放出量の増大が可能であることが第9図からも理解でき、一段プラトー合金を有する水素吸蔵合金とは異なった原理により水素放出量の増大、あるいは水素吸蔵合金を用いた水素タンクなどの高容量化可能性を見いだした。

しかし、従来純V合金の場合100℃程度への昇温では水素放出量の増加すなわち低圧プラトー一部から水素を十分取り出すことが出来ないという事は先の背景技術の項でも述べたとおり良く知られており、温度差法による吸蔵量の増大は検討されていなかった。すなわち今回の $V_{70}Zr_{0.5}Ti_{11.5}Cr_{18}$ 合金は従来の

V合金とは異なった新たなる原理により放出過程での昇温による水素放出量の増大が生じうるものと結論できる。この結論が別組成の公知のV合金に適用できることを以下の通り確認した。

次に、前掲特開平10-110225号にて発表された $V_{40}Ti_{25}Cr_{35}$ 合金（1473Kで2時間熱処理を施しスピノーダル分解組織を有する）につき、活性化処理後、313K（40℃）において第1サイクルと第2サイクルの測定を行い、その後室温で5時間以上排気し、次に368K（95℃）において3時間排気を行った後、313Kにて第3サイクルの測定を行った。第2及び第3サイクルのPCT曲線を第9図に示す。第2サイクルは通常の吸排出過程を行ったものであり、そこで可逆的に取出すことができる水素の量は、従来の報告と同程度の約2.4質量%であるのに対し、通常と同様の低温の第2サイクルに対して高温過程を導入した第3サイクルでは、水素吸蔵量は2.49質量%と僅かではあるが増加した。

この結果に基いて、40at%V程度を含有するBCC系合金においてはV(M)H<sub>0.8</sub>からの水素の放出反応による吸蔵量の増加は困難ではある。しかし、一旦低温サイクルを経た後に高温サイクルを行うと水素吸蔵量が増加する。本発明による合金作動方法自体の有効性は確認され、組成の改良を行えばさらに吸蔵量が向上すると結論される。

この水素有効利用サイクルを適用できる最適組成合金としてV量をさらに減少させた $V_{30}Cr_{30}Ti_{40}$ 合金（第6図の合金と同様にスピノーダル分解組織を有する）のPCT曲線を313Kの一定温度で3サイクルまで測定した結果を第11図に示す。この結果得られた吸蔵量は従来報告されたものと同程度である。

その後、本発明法の有効性を確認するために、第4サイクルとして368Kで2時間排気後、313Kで測定したPCT曲線、および第5サイクルとして363Kで5時間排気後測定したPCT曲線をそれぞれ第12図に示す。本発明法を適用することにより水素吸蔵量は2.45質量%から2.8質量%に増加していることが確認される。ここで重要なことは、 $V_{30}Cr_{30}Ti_{40}$ 合金は室温での排気を行っておらず、前記 $V_{40}Ti_{25}Cr_{35}$ 合金（高温での排気の前に室温での排気

を行った)よりも放出時間が短いにもかかわらず、水素吸蔵量の増大が認められ、約2.8質量%に達している事が分かる。従って、本発明の水素吸放出方法は同一の組成でも、従来の一定温度動作に比較して低圧プラト一部からの水素をより効率良く取出すことが可能であるので、有効に利用可能な水素吸蔵量を飛躍的に増加させられることが分かる。

第13図には、鑄造のままの合金及び1573Kで保持時間を変えて熱処理を施した $V_{35}Ti_{25}Cr_{40}$ 合金のPCT吸蔵曲線を示す。この結果は、十分にスピノーダル分解させた合金よりも、熱処理を全く行わないか、あるいは熱処理時間ができるだけ短時間であるほど、吸蔵特性が良好であることを示している。この知見を基に本発明合金の組織はBCC単相であり、スピノーダル分解相を有しないか、あるいは不可避免的に生成するものに限って許容することとした。なお不可避免的に生成とは図13における—●—より僅かに長い2分未満であり、この程度の短時間であれば合金がスピノーダル分解温度域に保持されてもよい。なお、第13図における加熱時間が2～50時間の合金に本発明法を施すことにより、相応の吸蔵量の増加を達成できることは、上記の説明から明らかであろう。

また、上述のように二段プラトーを示す水素吸蔵合金の低温プラト一部を有効活用できるので、本発明法を傾斜プラトーを示す合金に適用して低温部を水素吸蔵に有効活用することができることも明らかであろう。

次いで、V量を変化させた $V_xTi_{30}Cr_{(70-x)}$ 合金について、368Kで測定したPCT曲線を第14図に示す。この第14図の結果より、この温度では2.65質量%まで吸蔵し、特に $V_{27.5}Ti_{30}Cr_{42.5}$ 合金は吸蔵した水素を全て放出していることが分かる。従来の合金では理論量の半分程度しか水素を取り出すことができなかったが、368Kにおいて、水素を取り出せば試料中の吸蔵水素を全て有効に利用できることになる。

次に、この試料に本発明法を適用した結果を第15図に示す。すなわち、第1サイクルは従来と同様の定温度で行い、第2、3サイクルは測定前にそれぞれ368Kで排気を行ってから、313Kで測定したところ、水素吸蔵量は2.8質量%まで増加した。従って、 $V_{27.5}Ti_{30}Cr_{42.5}$ 合金を313Kで水素を吸

蔵させ、368 Kで水素を放出させれば、水素を有効的に最大限利用できることになる。第16図にその結果を示す。有効利用水素量は、313 Kでの吸蔵過程7 MPa時における水素吸蔵量と368 K放出過程0.01 MPa時の合金内残存水素量との差であるから、2.7質量%となる。

同様に第17図に $V_{20}Ti_{35}Cr_{45}$ 溶製合金に本発明を用いた結果を示す。

図面中に368 K (90℃)で吸放出を行ったもの(△)、一度368 Kで放出を行った後313 K (40℃)で吸蔵放出を行うという温度差法を導入したサイクル(□)、同様に368 Kで放出を行った後313 Kで吸蔵、放出過程途中で平衡水素解離圧0.05 MPaまでの放出後、解離圧をモニターしながら368 Kまで昇温を行ったサイクル(●)のそれぞれの放出過程のPCT曲線を示す。

□で示した曲線は368 Kで放出を行った後313 Kで吸蔵を行ったものであり、大きな吸蔵量を示しており、温度差法が有効であることが解る。

●で示した曲線では放出過程で平衡解離圧が0.05 MPaに達したときに徐々に動作温度を上昇(それぞれの段階の温度を図面中に記載)、昇温する事により解離圧を制御、プラト一部の平坦性、有効水素を大幅に増大させると共に0.005 MPaでの合金中の残存水素量は368 Kで求めた放出曲線(△)一致していることが図面からも解る。

即ち温度差法を用いた場合の水素吸蔵量は増大し、かつ放出時において昇温すると有効に利用できる水素量が増大することが解る。

次に、 $V_x-Ti_{(40-0.4x)}-Cr_{(60-0.6x)}$  鑄造合金に本発明合金作動法すなわち温度差法を適用した結果を第18図に示す。今回示したV含有量を20～60 at%とした合金では約2.85～2.95質量%の水素吸蔵量を示す。第4図と比較すると本発明を適用することにより約0.2～0.3質量%の水素容量の増加が確認され、本発明の有効性、実用性が判る。

さらに、前述したように、2.4質量%程度の水素を吸蔵すると報告された $V_{40}Ti_{25}Cr_{35}$ 合金を本発明により吸排出処理すると、2.49質量%まで吸蔵量が増加することを示したが、BCC固溶体を形成する傾向の強いNbで一部置換した結果を第15図に示し、第19図は $V_{40}Ti_{25}Cr_{35}Nb_3$ 合金の第3、4

サイクル目と368Kで測定したPCT曲線を示す。この結果より、Nbの置換により水素吸蔵量は増大し、かつ368Kに温度を上昇させることにより、低圧プラト一部分の解離圧が上昇したと考えられる。有効利用水素量は2.7質量%である。このように、既知の合金についても、Nb等の置換元素により、吸蔵量が増加し、かつ本発明法により利用できる有効水素量が増大することが分かる。

第20図に2.8質量%と高い水素吸蔵量を示した $V_{x}Ti_{37.5}Cr_{(62.5-x)}$ 熱処理合金（第5図参照）に本発明温度差法を適用した結果を示す。V含有量5～7.5原子%とV含有量を少なくした合金においても本発明を適用することにより約3.0質量%の水素吸蔵量を示す。第5図（従来同様に313K単一温度での吸放出）の結果と比較を行うと本発明を適用することにより約0.2質量%の水素容量の増加が認められ本発明の有効性、実用性が判る。特に今回提示したものは廃熱の利用が簡単な温度範囲内での結果のみを示したが、補助的、あるいは積極的に加熱装置を水素吸蔵合金タンクに組み込み、放出過程の末期に加熱することにより水素吸蔵合金タンクの異なる高容量化も可能である。

本発明の一実施例として、313K（40℃）で水素を吸蔵させ、368K（95℃）で水素を放出させる事例を示したが、水素吸蔵過程をさらに低温度で、水素放出過程をさらに高温度で行えばさらに利用できる有効水素量は増大する。

前記にて説明してきたように、本発明の水素吸蔵合金並びに該水素吸蔵合金を用いた水素吸放出方法を用いることにより、水素の吸蔵と放出における温度差を40～100℃という容易に実現可能な温度差においても、良好な水素吸蔵量の増加を図れることから、これら水素吸蔵合金並びに水素吸放出方法を適用した水素吸蔵タンクを用いることで、高効率、高容量の水素燃料電池についても以下に説明する。

第21図は、本発明の水素燃料電池の好適な実施形態を示すシステム構成図であり、第22図は、本実施形態の水素燃料電池に用いた燃料電池セルにおける電力生成のメカニズムを示す模式図である。

本実施形態の水素燃料電池の構成は、第21図に示すようになっており、前記本発明に係わり低圧プラト一領域の吸蔵水素を昇温により放出可能なように構成

元素の組成が適正化された水素吸蔵合金を内在し、該水素吸蔵合金に吸蔵された水素を後述する燃料電池セル 1 に供給可能とされた水素燃料タンク 4 と、該水素燃料タンク 4 より供給される水素を燃料とし、該水素を酸素と反応させて水に変化させることで電力を取り出し可能とされるとともに、逆に電力が印加されることにより、水を分解して水素を前記水素燃料タンク 4 に供給可能とされた燃料電池セル 1 と、前記燃料電池セル 1 より出力される直流電力を所定の交流電力に変換するインバーター 2 と、前記燃料電池セル 1 より排出される比較的高温の水蒸気に内在する排熱や外気と、前記水素燃料タンク 4 の外周に設けられた冷温媒ジャケットに循環通水される冷温媒としての冷温水との熱交換を実施する熱交換器 5 と、前記水素燃料タンク 4 内の水素吸蔵合金の温度の昇温や降温の各制御や、前記燃料電池セル 1 に供給される水素の圧力や流量や温度等のマスコントロールおよび前記各部の制御を実施する制御装置 3 と、から主に構成されており、該制御装置 3 は、前記各部を第 2 1 図のように連結する各種配管上に設けられたポンプ P 1 ~ P 5 や電磁弁 V 1 ~ V 1 1、圧力弁 B 1・B 2、フローメータ FM、温度センサ T S 1 ~ T S 3 にそれぞれ破線に示すように接続されている。尚、図中の L S は、燃料電池セル 1 より排気される水蒸気が熱交換器 5 により冷却された際に生成する水を貯溜する貯溜タンクにおける水位レベルセンサである。

以下、本実施形態の水素燃料電池の動作について以下に説明すると、まず、前記水素燃料タンク 4 内の水素吸蔵合金への水素吸蔵工程について説明する。

まず、水素吸蔵合金に吸蔵される水素は、第 2 1 図に示す原料水素として、高圧の水素ポンペを水素供給口に接続してバルブ V 1 を開くことにより、該水素燃料タンク 4 内に供給され、水素吸蔵合金が低圧プラトーおよび高圧プラトー部と水素を吸蔵していく。

この際、前記制御装置 3 は、熱交換器 5 に連結されているバルブ V 9、V 1 0 を開放させるとともにポンプ P 5 を動作状態として外気を熱交換器 5 に送り込み、前記冷温水を外気にて冷却するとともに、前記温度センサ T S 3 により水素吸蔵合金の温度を監視して、該水素吸蔵合金の温度 (T 1) が 4 0℃以下となるように、適宜循環ポンプ P 3 を動作させて前記冷温媒ジャケットに前記熱交換さ

れた冷温水を適宜通水して水素吸蔵合金の冷却を実施し、所定量の水素が吸蔵された段階において、前記バルブV 1 1を閉じて水素の吸蔵を終了する。

これら吸蔵が終了した後、燃料電池を動作させて電力を得る際には、前記制御装置3は、バルブV 1を開くとともに、圧力弁B 1の下流部に設けられたフローメータFM、圧力センサPM、温度センサTS 1における検出データに基づいて、水素燃料タンク4より燃料電池セル1に供給される水素の圧力、流量を前記圧力弁B 1を適宜動作させて所定圧力となるように調節するとともに、供給される水素の温度の調節を、前記冷温水を前記冷温媒ジャケットに適宜通水して実施する。また、これとともに制御装置3は、ポンプP 1を動作させて外気中の酸素を前記燃料電池セル1内に送り込む。

これら燃料電池セルが発電する前における制御装置3を含む各部の動作は、該水素燃料電池内に搭載された蓄電池（図示せず）により付勢されて実施される。

前記のように燃料電池セル1に水素および酸素（外気）が供給されることにより、該燃料電池セル1内においては、第22図に示すように、電解質を加えた水に直流電流を加えた際に水が電気分解することにより水素と酸素が生成されるのと反対の反応を用いて直流電氣を得るもので、水素燃料タンク4から供給された水素分子は、水素電極において電子を放出して水素イオンとなり、この電子が陽極側に移動することにより電力が得られる。

この水素イオンは、電解質中を陽極側に移動して、陽極で電子を受け取り水素原子に戻るとともに、前記供給された外気中に含まれる酸素と反応して水（水蒸気）となり、この水への反応における反応熱により比較的高温（70～90℃程度）の水蒸気を含む排気は、前記制御装置3がこれら排気の熱を利用して前記冷温水を加熱したい場合において、バルブV 5・V 7とが開かれて（当然バルブV 9・V 10・V 6は閉状態）、該高温の排気が熱交換器5内に導かれて熱交換が実施され、該熱交換にて冷却された排気は貯溜タンクを通じて外気に排出され、該冷却により生成した水は、貯溜タンクに貯溜される。尚、これら熱交換が必要ない場合においては、バルブV 5・V 7が閉じた状態とされ、バルブV 6が開かれて前記排気が貯溜タンク内にて曝気にて水蒸気が適宜除かれてから、外気に排出



されるようになっている。これら動作時において、バルブV 4は当然ながら開状態とされている。

これら発電開始時においては、前記水素燃料タンク 4 内より供給される水素は、前記水素吸蔵合金の高圧プラトー領域における水素であるために、これら水素吸蔵合金の温度は、前記水素吸蔵時の温度とほぼ同等の温度に制御されているが、これら水素の放出が続き、該水素吸蔵合金の高圧プラトー領域からの水素放出が低下して供給する水素の圧力が低下した場合には、前記制御装置 3 は、前記熱交換器 5 における熱交換を前述のようにバルブ制御を実施して行うとともに、これら熱交換にて昇温された冷温水を循環ポンプ P 3 を運転状態として水素燃料タンク 4 に通水して水素吸蔵合金の加熱を開始する。

これら加熱により、前記水素吸蔵合金の温度が上昇していき、前述のように、傾斜プラトーの下部領域または低圧プラトー領域の吸蔵水素が放出されるようになり、これら放出された水素が燃料電池セル 1 に供給されて発電が継続的に実施され、これら水素燃料電池の発電容量を大幅に向上させることができる。

これら水素吸蔵合金の加熱温度 (T 2) としては、本実施例では冷温媒として水を用いていることから、最大で 90℃程度が上限であるが、本発明はこれに限定されるものではなく、これら水素吸蔵合金の加熱をヒーター等によって実施して、より高温に加熱するようにしても良い。また、本実施例では外気との熱交換による放熱による冷却にて水素吸蔵時の温度を実用的な 40℃以下としているが、本発明はこれに限定されるものではなく、これら冷却を冷却装置等を別途設けて実施しても良いし、更には、前記冷温媒にフロンやアンモニア等の冷媒等を用いるとともに、これら冷媒を圧縮、膨張させて熱交換を行うヒートポンプにて実施するようにしても良い。又、これらヒートポンプに代えてペルチェ素子等により冷却および加熱の双方を実施できるようにしても良い。

また、前記のように熱交換器 5 を使用することは、これら加熱や冷却に多くの電力を必要とせず、該水素燃料電池より得られる出力電力を多くでき、水素燃料電池の効率を向上できることから好ましいが、本発明はこれに限定されるものではない。

次いで、これら水素の放出が終了して新たな水素を蓄える場合には、前記のように、原料水素を水素燃料タンク 4 に供給する手法の他に、前記燃料電池セル 1 に電力を印加し、水の分解により生成した水素を貯蔵させる方法もある。

この手法について、以下に説明すると、まず、前記燃料電池セル 1 に所定の直流電流を印加しておき、バルブ V 4 を閉じた状態でポンプ P 4 を動作させて、前記発電にて貯溜タンク内に貯溜された水中に外気を通気させて水蒸気を含ませ、該水蒸気を含んだ空気をバルブ V 6 を通じて燃料電池セル 1 内に供給する。

これにより、該燃料電池セル 1 内の前記の陽極側表面には水が付着し、該付着した水が電気分解されて酸素となり、該酸素を含んだ空気が燃料電池セル 1 外に排出されるとともに、該電気分解にて生成した水素は、前記陽極側にて電子を奪われて水素イオンとなり、前記発電時と同様に電解質中を移動して前記の水素電極側へ移行し、該水素電極側にて電子を受け取り、水素分子となって該水素電極より放出される。

このようにして放出された水素は、バルブ V 2 を開状態としてポンプ P 2 にて加圧されて圧力弁 B 2 に供給され、該圧力弁 B 2 にて所定の圧力とされた水素が水素燃料タンク 4 内部に供給されて、前記水素吸蔵合金に吸蔵されていく。この際、前記制御装置 3 は、前記水素ポンプからの水素供給と同様に、該水素吸蔵合金の温度を 40℃以下となるように制御しており、これら水素の放出並びに吸蔵が繰り返し実施可能とされ、これら水素吸蔵時の水素吸蔵合金温度を低温とし、水素放出時、特に水素放出末期時において水素吸蔵合金温度を高温とする制御を実施することにより、燃料電池セルに供給可能な水素量を増大させることができ、よってより多くの発電量を得ることができるようになる。

#### 符 号 の 説 明

- 1      燃料電池セル
- 2      インバータ
- 3      制御装置 (制御部)
- 4      水素燃料タンク (水素貯蔵タンク)

5 熱交換器（温度調節手段）

## 請 求 の 範 囲

1. 水素吸蔵量と水素圧力との関係において二段プラトー特性もしくは傾斜プラトー特性を示す体心立方構造型相を主相とする水素吸蔵合金であって、水素放出過程の少なくとも一時期において該合金温度 ( $T_2$ ) を、水素吸蔵過程における合金温度 ( $T_1$ ) よりも高い温度 ( $T_2 > T_1$ ) とする事により、前記二段プラトーにおける低圧プラトー領域或いは傾斜プラトーの下部プラトー領域の吸蔵水素の少なくとも一部を放出可能となるように合金を構成する金属の組成比率を低圧プラトー領域或いは傾斜プラトーの下部プラトー領域における合金中の吸蔵水素の安定性を低減化するように適正化したことを特徴とする水素吸蔵合金。

2. 前記水素吸蔵過程における合金温度 ( $T_1$ ) が地球生活圏内の極低温から 373 K の範囲とされている請求項 1 に記載の水素吸蔵合金。

3. 前記吸蔵水素の安定性を低減化するように適正化された組成を有する水素吸蔵合金が、Nb, Ta, W, Mo, Ti, Cr, Mn, Fe, Al, B, Co, Cu, Ge, Ni 及び Si の少なくとも一種以上を 0~95 at% 含有する V 合金である請求項 2 に記載の水素吸蔵合金。

4. 前記吸蔵水素の安定性を低減化するように適正化された組成を有する水素吸蔵合金が、 $V_a Ti_{(41-0.4a+b)} Cr_{(59-0.6a-b)}$ 、但し、 $0 \leq a \leq 70 \text{ at\%}$ 、 $-10 \leq b \leq 10$  で表される基本組成を有する合金である請求項 3 に記載の水素吸蔵合金。

5. 前記水素の安定性を低減化するように適正化された組成を有する水素吸蔵合金が、 $V_{(a-d)} M2_d Ti_{(41-0.4a+b)} Cr_{(59-0.6a-b-c)} M_c$ 、但し  $0 \leq a \leq 70 \text{ at\%}$ 、 $-10 \leq b \leq 10 + c$ 、 $0 \leq c$ 、 $0 \leq d \leq a$ 、M は Nb, Mo, Ta, W, Mn, Fe, Al, B, C, Co, Cu, Ge, Ln (各種ランタノイド系金属)、及び N, Ni, P, Si から選ばれた少なくとも一種以上元素で表され、M2 は Mo, Nb, Ta, W, Mn, Fe 及び Al から選ばれた少なくとも一種以上の元素を表される基本組成を有する合金である請求項 4 に記載の水素吸蔵合金。

6. 前記適正化された水素吸蔵合金の組織構造が、体心立方構造単相であ

ってスピノーダル分解相を有しないか、あるいは体心立方構造相と不可避免的に生成する最小限のスピノーダル分解相のみを有するものである請求項3～5のいずれかに記載の水素吸蔵合金。

7. 水素吸蔵量と水素圧力との関係において二段プラトー特性もしくは傾斜プラトー特性を示す体心立方構造型水素吸蔵合金に対して水素加圧と減圧とを適宜繰り返し実施して水素の吸放出を行う水素の吸放出方法であって、水素放出過程の少なくとも一時期において前記水素吸蔵合金の温度 ( $T_2$ ) を、水素吸蔵過程における水素吸蔵合金温度 ( $T_1$ ) よりも高い温度 ( $T_2 > T_1$ ) とすることを特徴とする水素吸蔵合金を用いた水素の吸放出方法。

8. 前記水素吸蔵過程における合金温度 ( $T_1$ ) が地球生活圏内の極低温から373 Kの範囲とされている請求項7に記載の水素吸蔵合金を用いた水素の吸放出方法。

9. 前記水素吸蔵合金が、該合金の温度を前記高温 ( $T_2$ ) とした際に、前記二段プラトーにおける低圧プラトー領域或いは傾斜プラトーの下部プラトー領域の吸蔵水素の少なくとも一部を放出可能となるように合金を構成する金属の組成比率を低圧プラトー領域或いは傾斜プラトーの下部プラトー領域における合金中の吸蔵水素の安定性を低減化するように適正化したものである請求項7または8に記載の水素吸蔵合金を用いた水素の吸放出方法。

10. 前記吸蔵水素の安定性を低減化するように適正化された組成を有する水素吸蔵合金が、Nb, Ta, W, Mo, Ti, Cr, Mn, Fe, Al, B, Co, Cu, Ge, Ni及びSiの少なくとも一種以上を0～95 at%含有するV合金である請求項9に記載の水素吸蔵合金を用いた水素の吸放出方法。

11. 前記吸蔵水素の安定性を低減化するように適正化された組成を有する水素吸蔵合金が、 $V_a Ti_{(41-0.4a+b)} Cr_{(59-0.6a-b)}$ 、但し、 $0 \leq a \leq 70 \text{ at\%}$ 、 $-10 \leq b \leq 10$ で表される基本組成を有する合金である請求項10に記載の水素吸蔵合金を用いた水素の吸放出方法。

12. 前記水素の安定化を低減化するように適正化された組成を有する水素吸蔵合金が、 $V_{(a+b)} M2_d Ti_{(41-0.4a+b)} M_c$ 、但し  $0 \leq a \leq 70 \text{ at\%}$ 、 $-10$

$\leq b \leq 10 + c$ 、 $0 \leq c$ 、 $0 \leq d \leq a$ 、MはNb, Mo, Ta, W, Mn, Fe, Al, B, C, Co, Cu, Ge, Ln (各種ランタノイド系金属)、及びN, Ni, P, Siから選ばれた少なくとも一種類以上の元素で表され、M2はMo, Nb, Ta, W, Fe及びAlから選ばれた少なくとも一種以上の元素を表される基本組成を有する合金である請求項10に記載の水素吸蔵合金を用いた水素の吸放出方法。

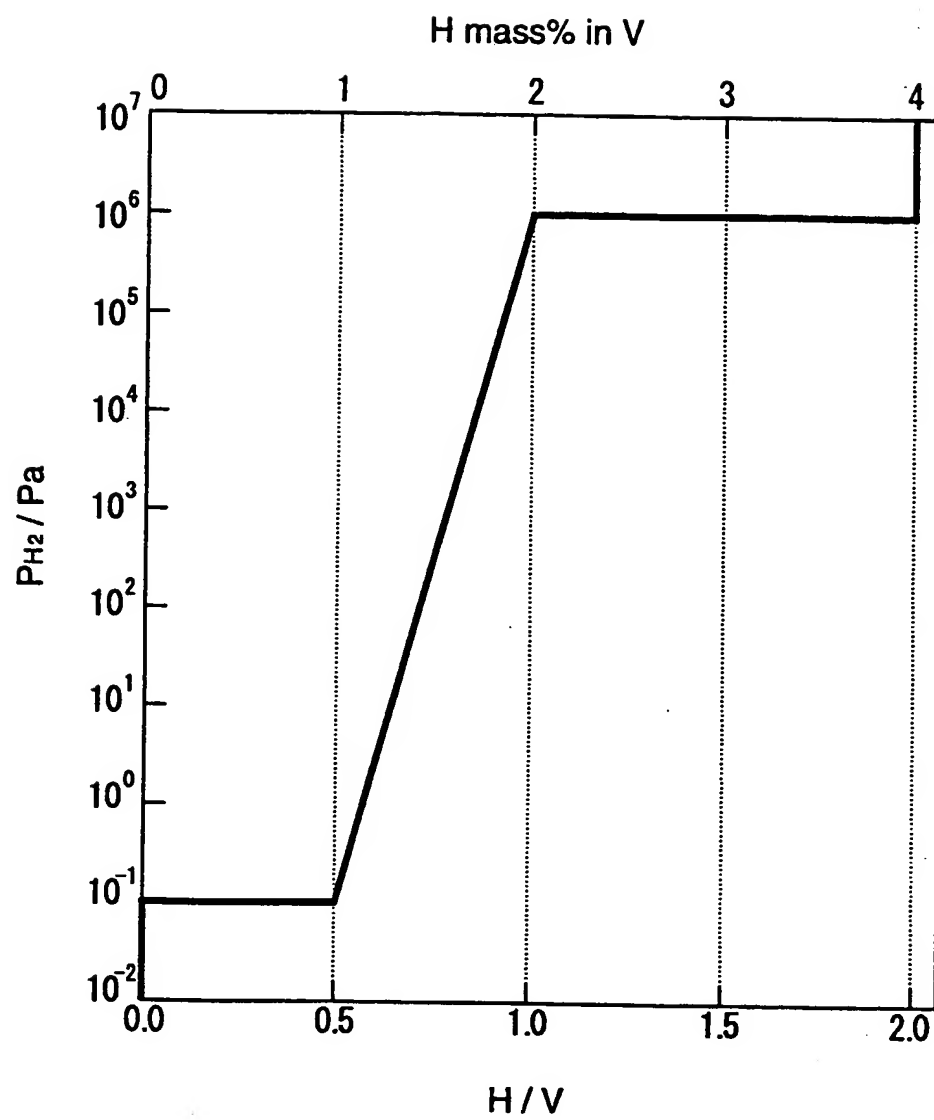
13. 前記適正化された水素吸蔵合金の組織構造が、体心立方構造単相であってスピノーダル分解相を有しないか、あるいは体心立方構造相と不可避免的に生成する最小限のスピノーダル分解相のみを有するものである請求項10～12のいずれかに記載の水素吸蔵合金を用いた水素の吸放出方法。

14. 水素吸蔵合金を内包する水素貯蔵タンクと、前記水素吸蔵合金を直接或いは該吸蔵合金の雰囲気温度を昇温または冷却する温度調節手段と、該水素貯蔵タンクより供給される水素を化学変化させることにより電力を出力可能な燃料電池セルと、水素吸蔵時における前記水素吸蔵合金の温度(T1)に対して、水素放出時の少なくとも一時期において、前記合金温度を前記吸蔵過程における温度(T1)よりも高温(T2)とする制御を行う制御部と、を具備することを特徴とする水素燃料電池。

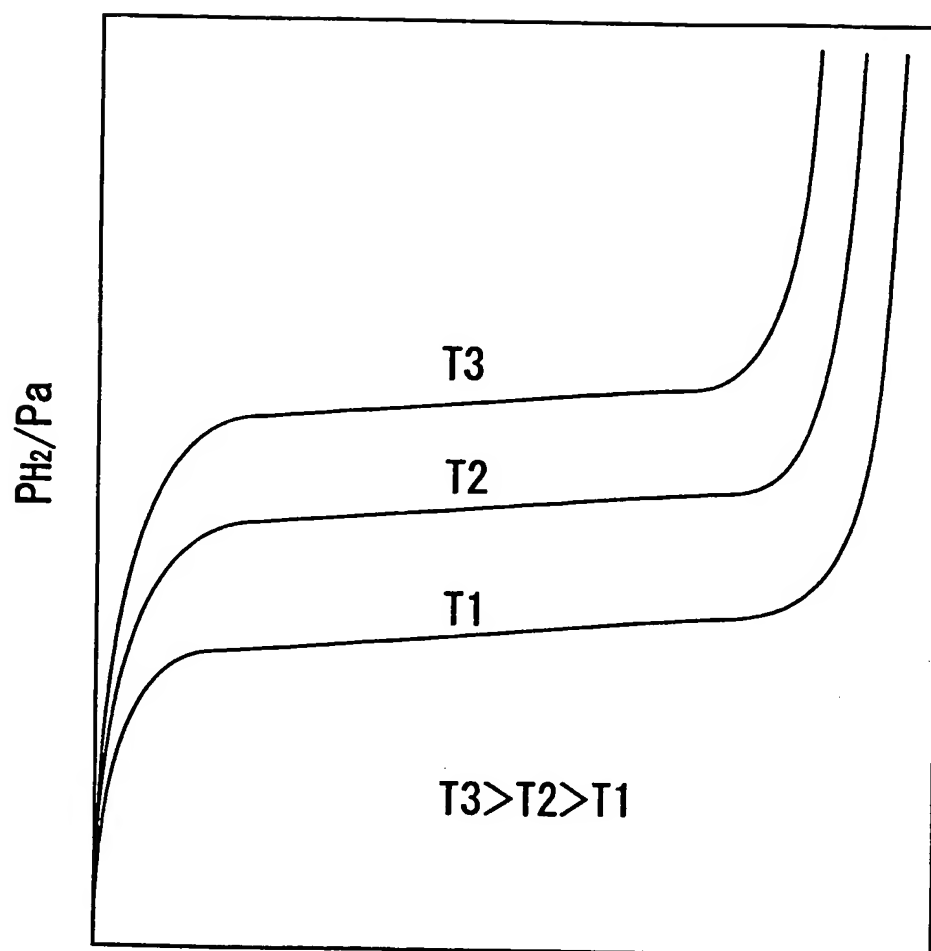
15. 前記制御部は、前記水素貯蔵タンクから前記燃料電池セルに供給される水素ガスの圧力、温度、流量を適宜制御可能とされている請求項14に記載の水素燃料電池。

16. 前記温度調節手段は、前記燃料電池セルから放出される熱または該燃料電池セルから排出される排出ガスの熱を前記昇温に利用可能とされている請求項14または15に記載の水素燃料電池。

【図 1】



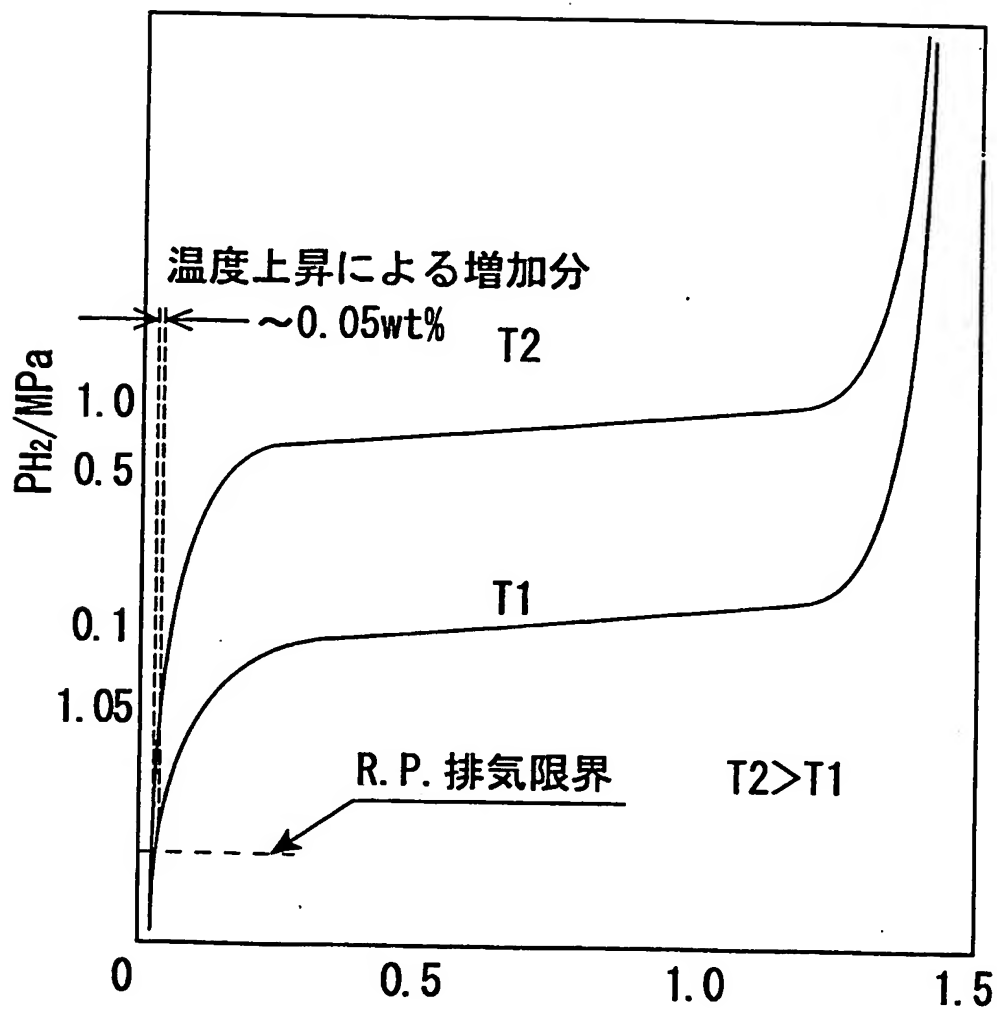
【図 2】



LaNi<sub>5</sub>系などにおける典型的な  
水素解離曲線と温度の関係

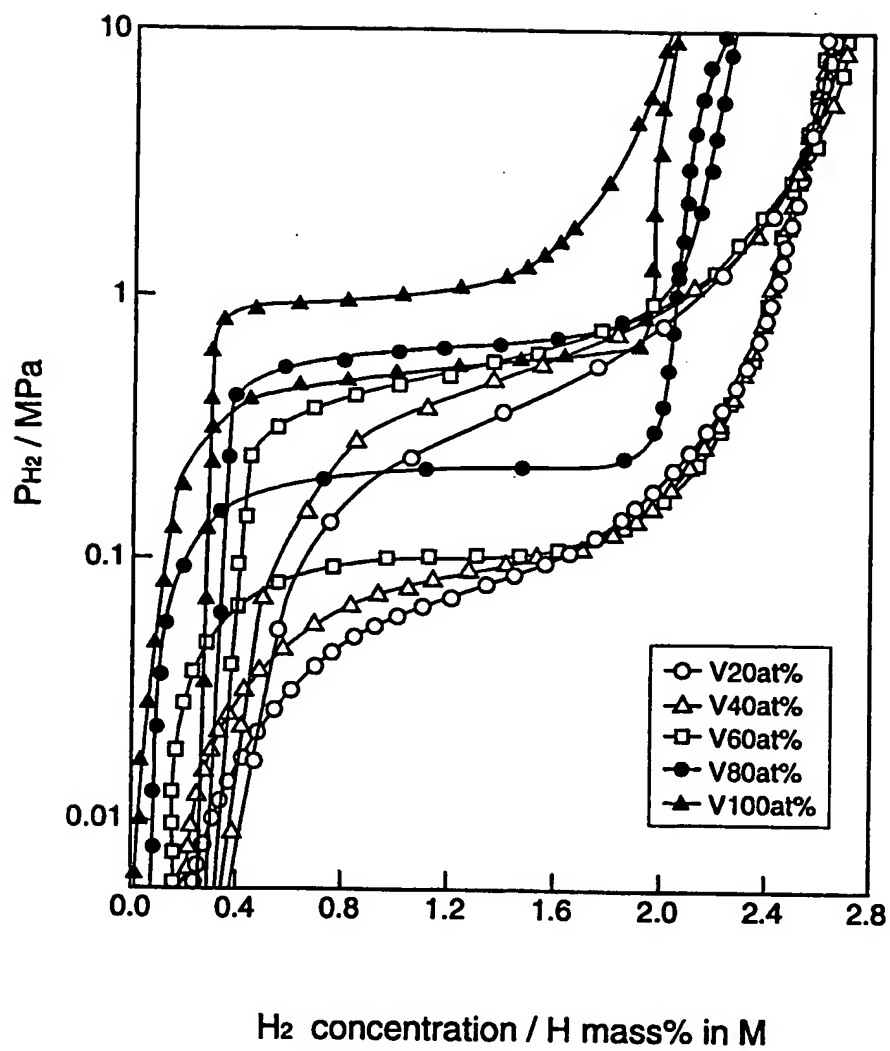


【図 3】

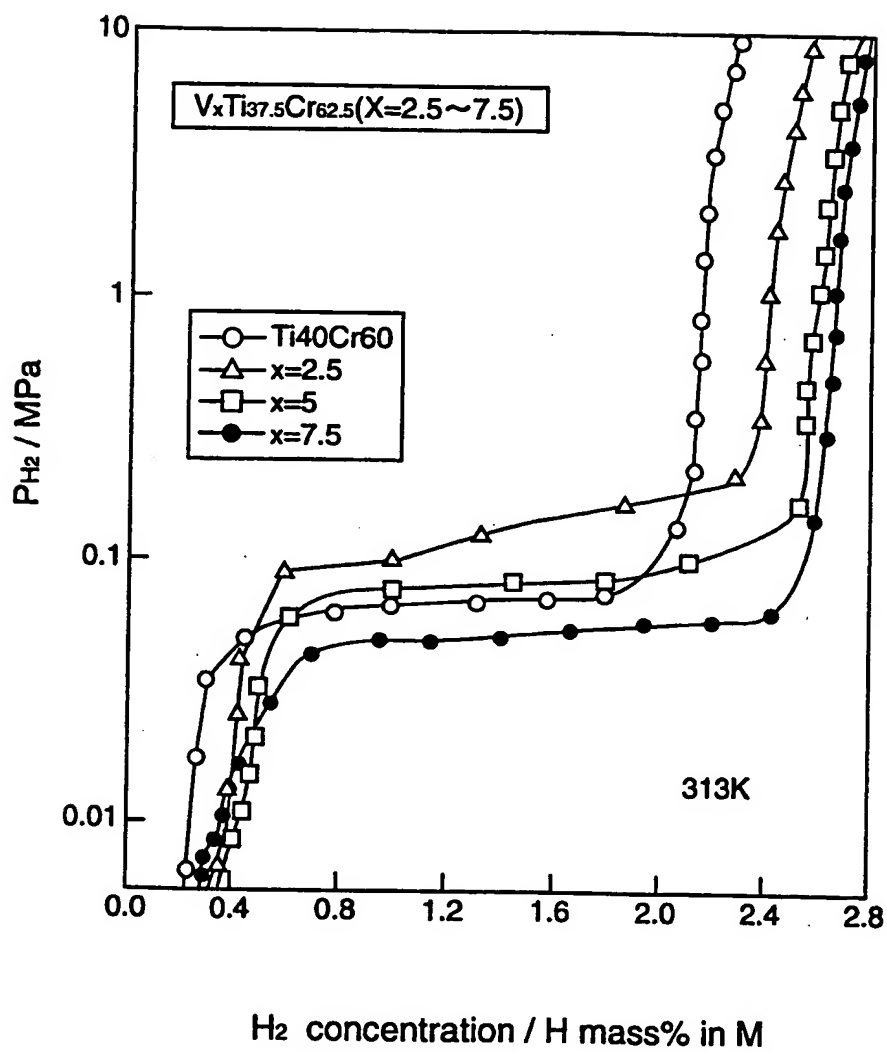


LaNi<sub>5</sub>系などにおける水素放出時の  
温度上昇による放出量の変化

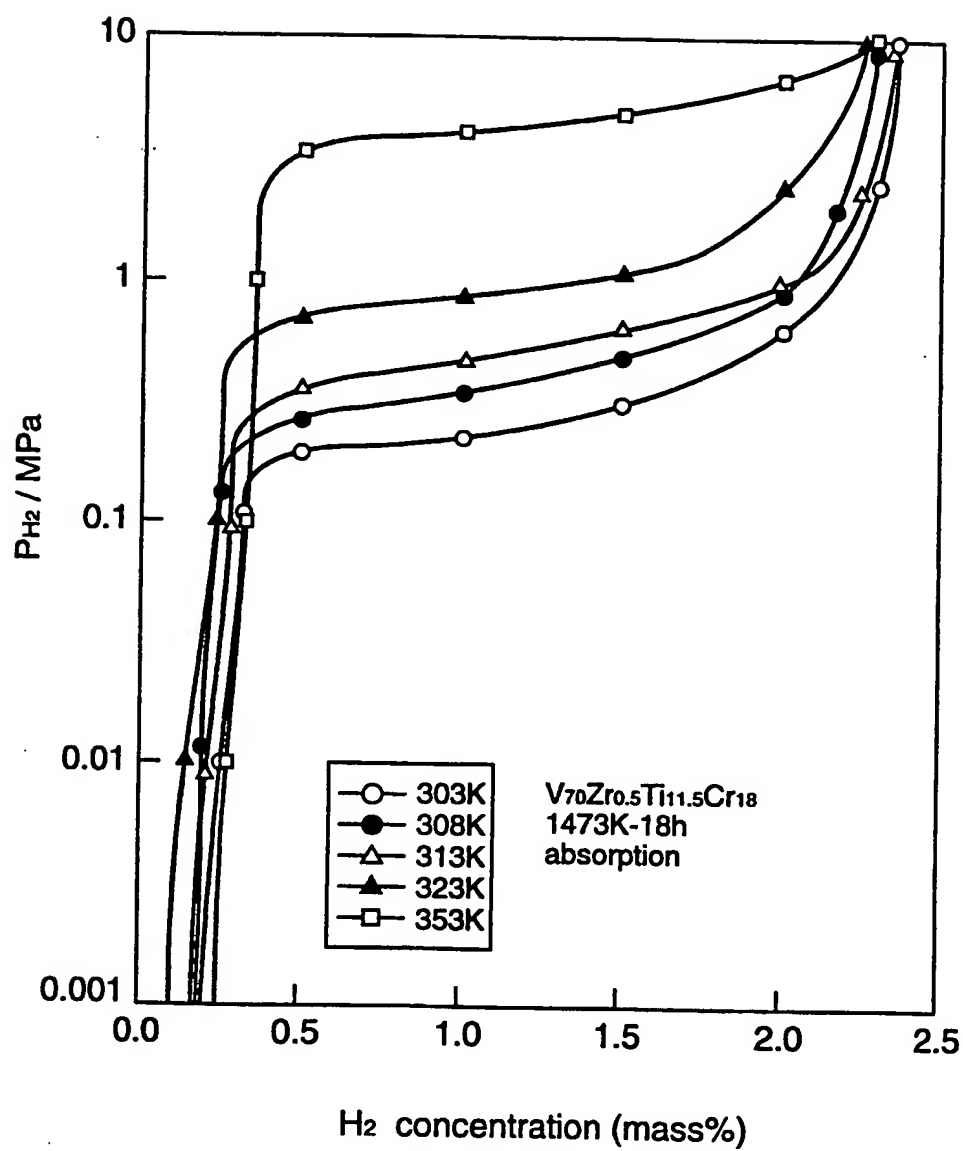
【図 4】



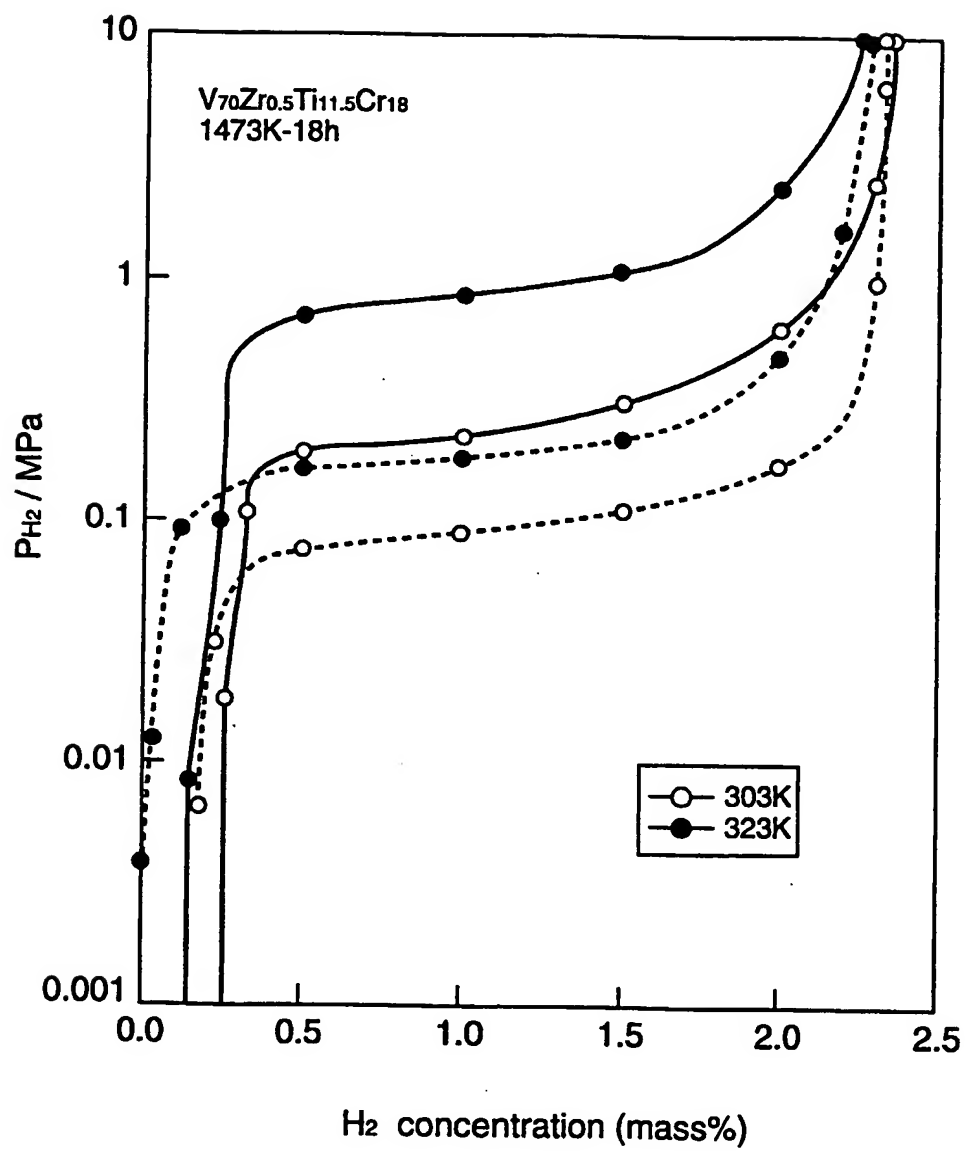
【図 5】



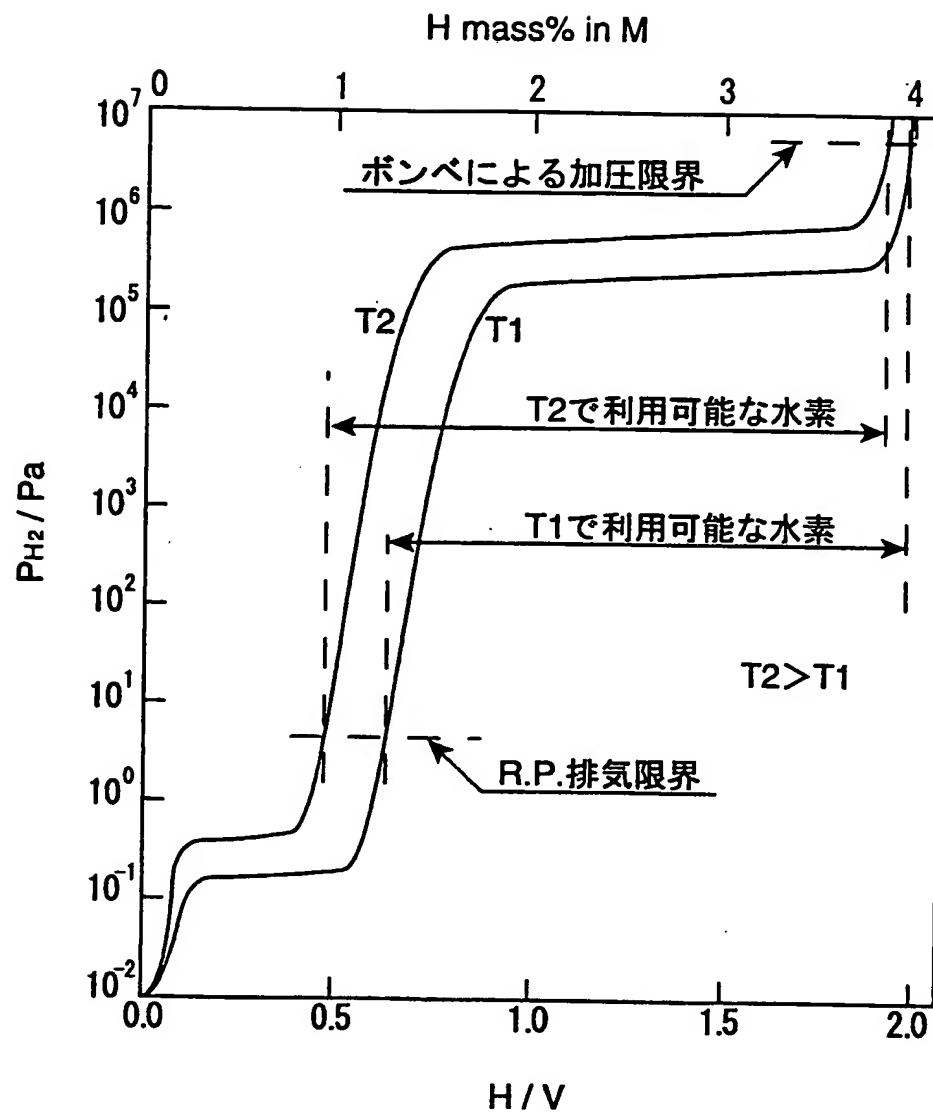
【図 6】



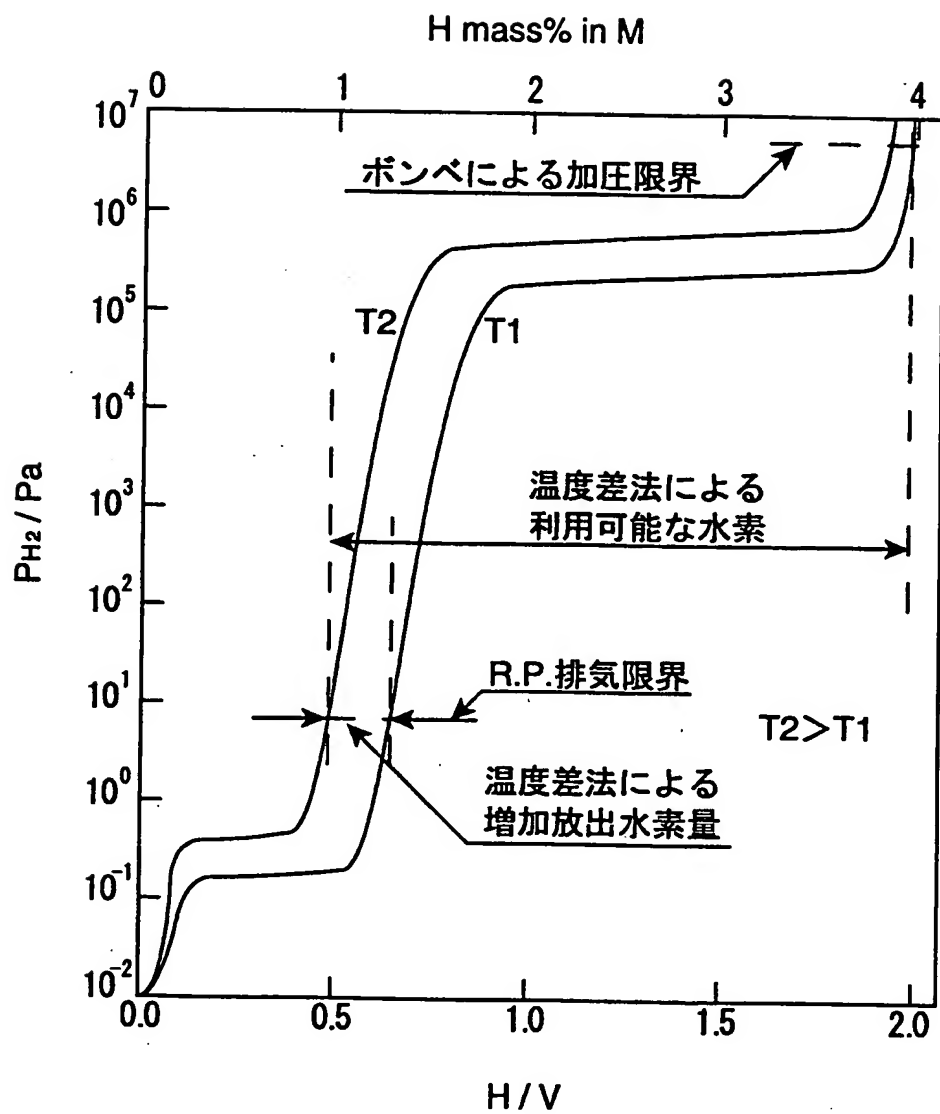
【図 7】



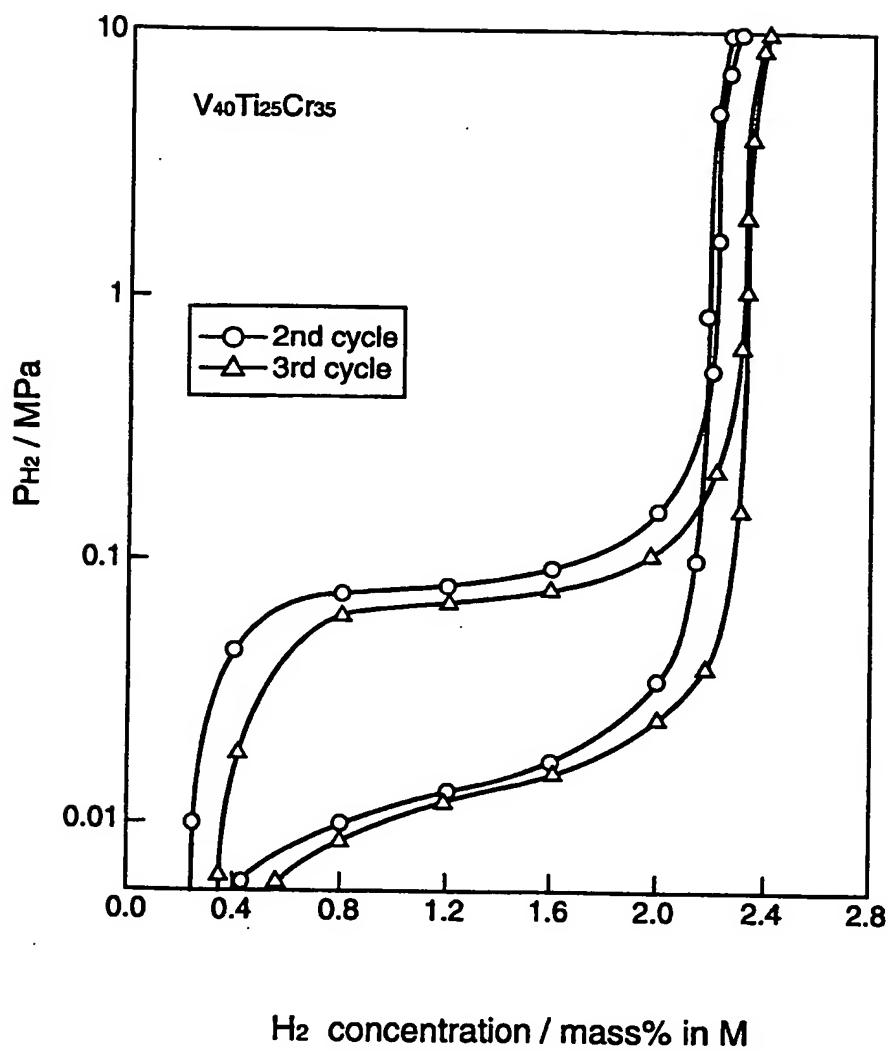
【図 8】



【図 9】

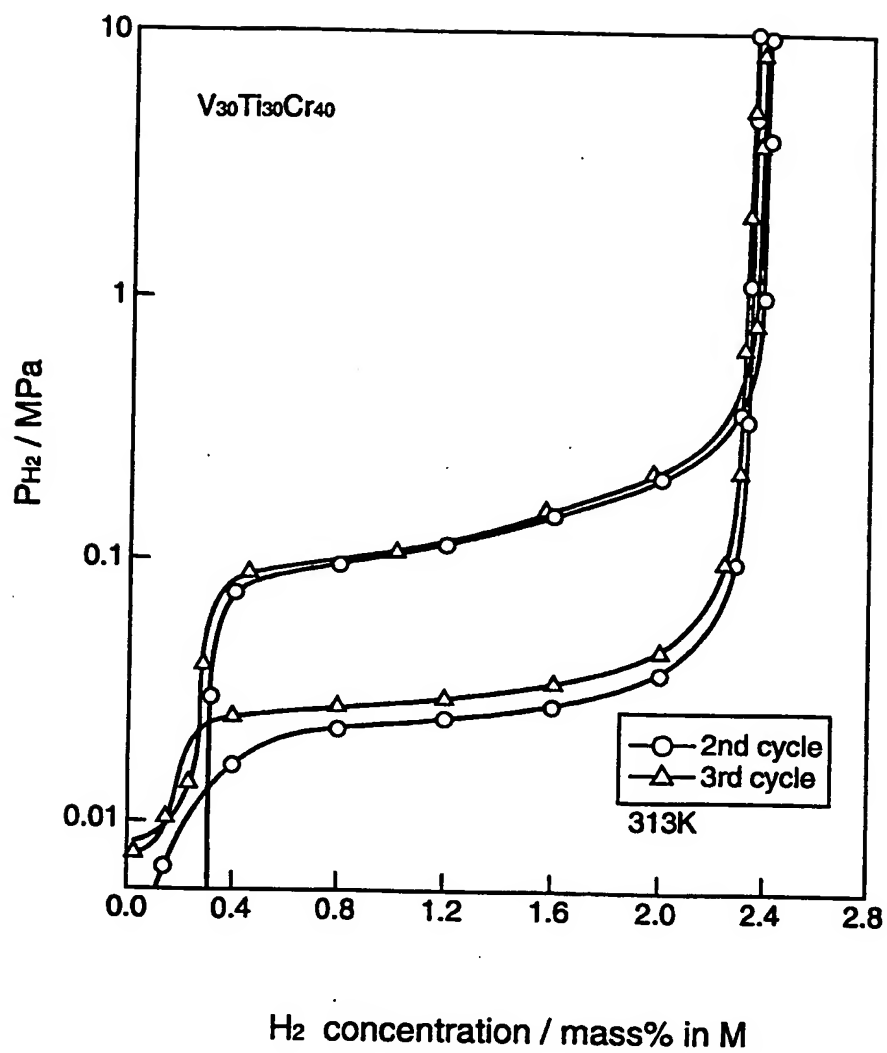


【図 10】

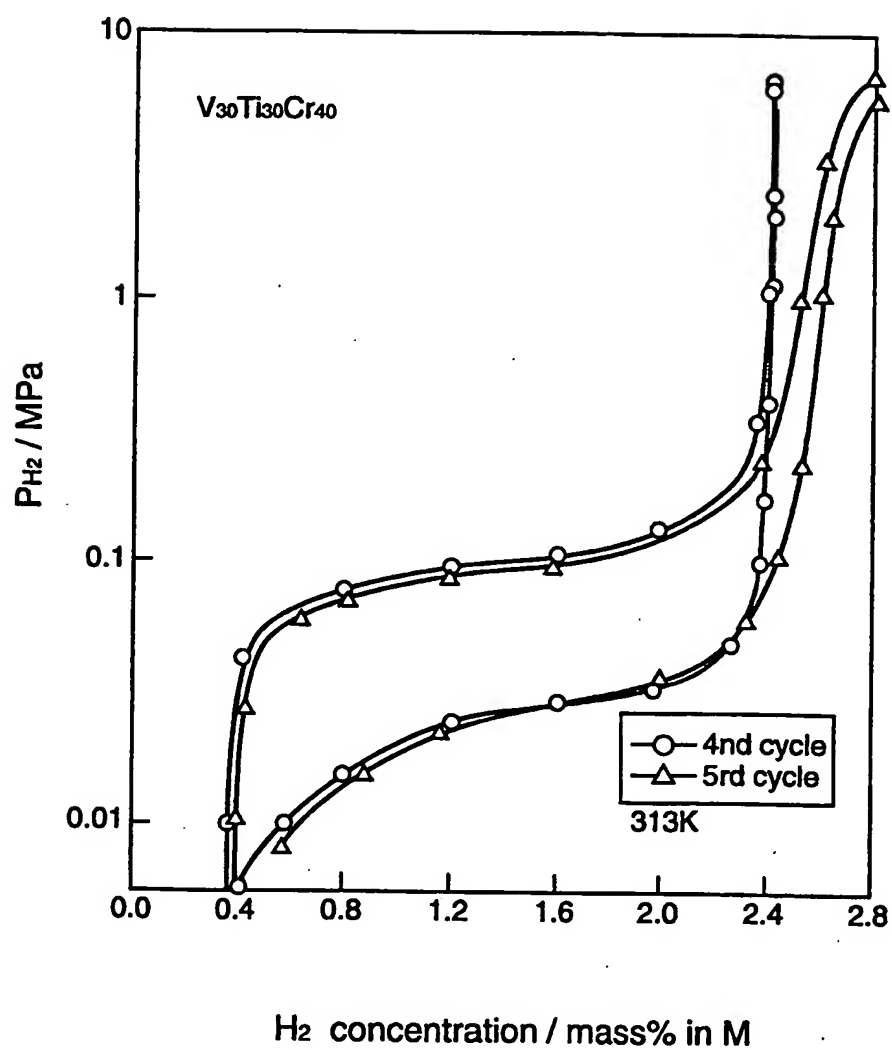




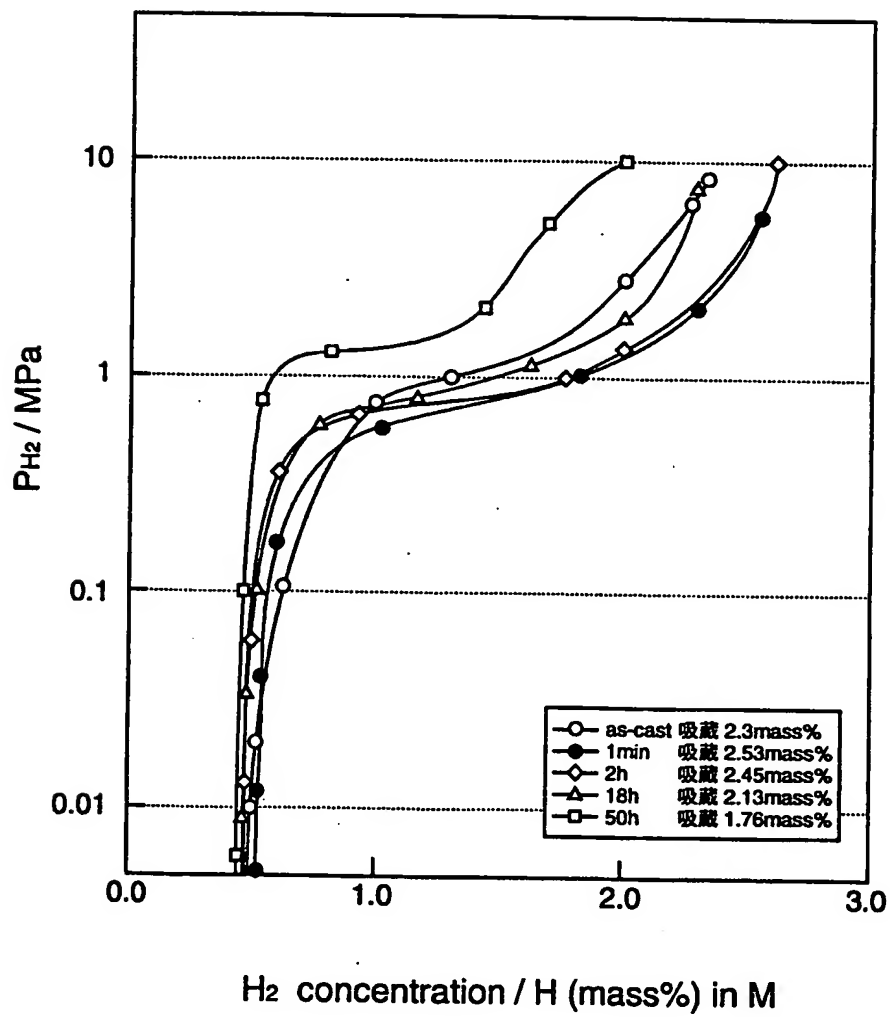
【図 11】



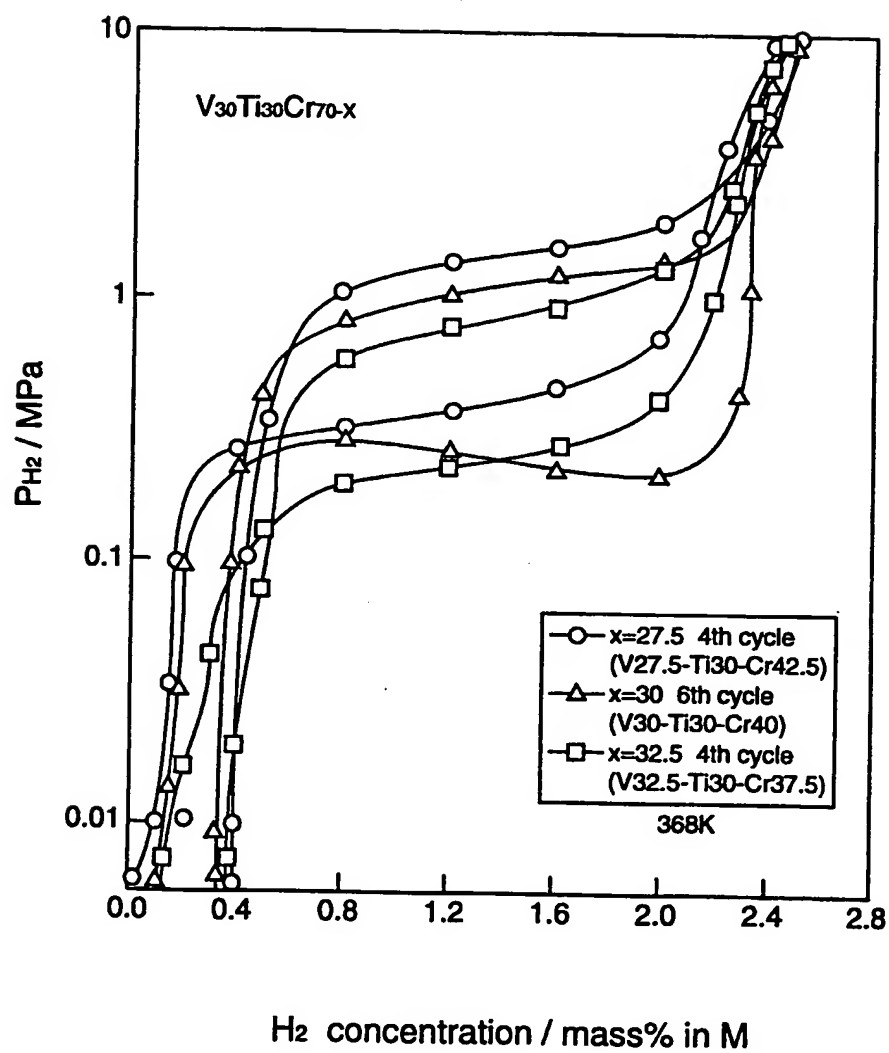
【図 1 2】



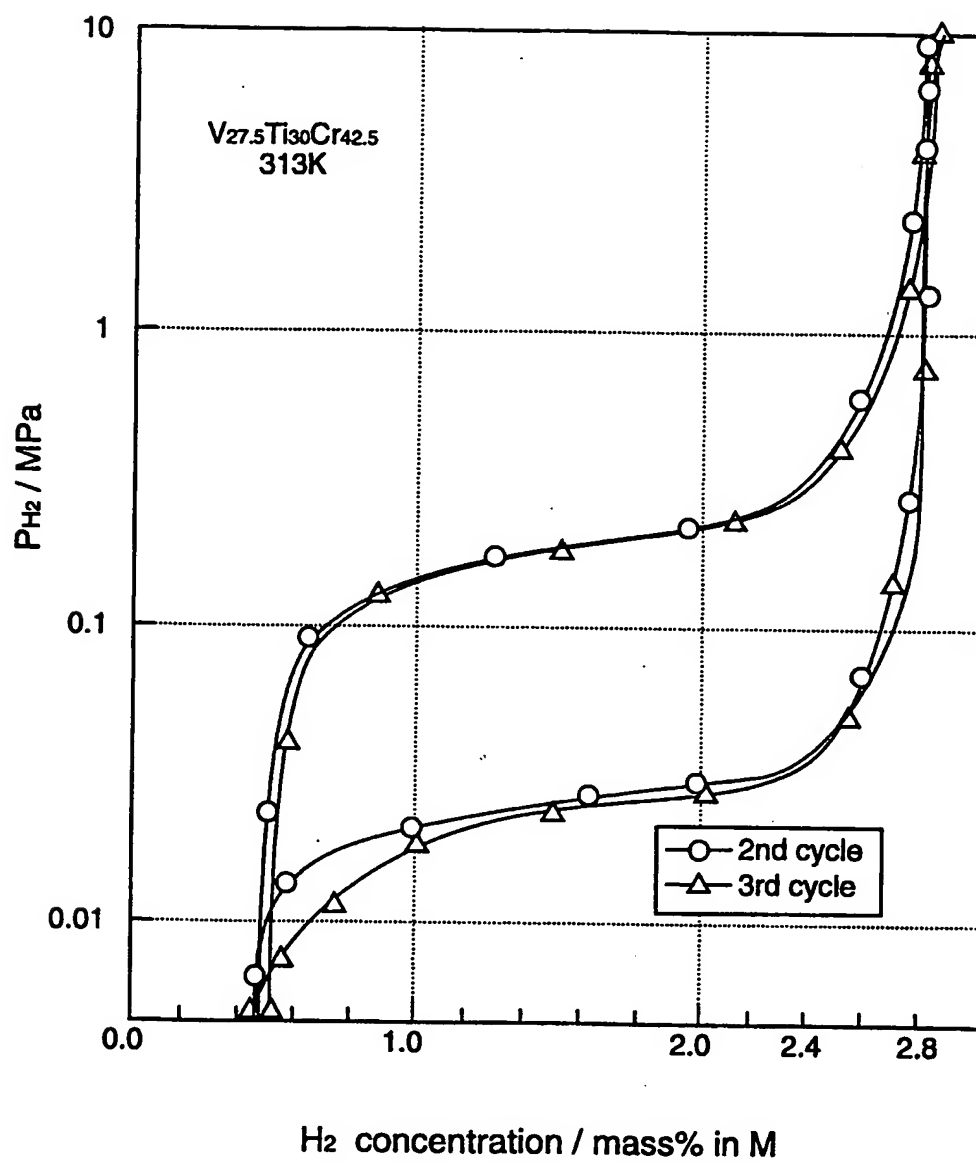
【図 13】



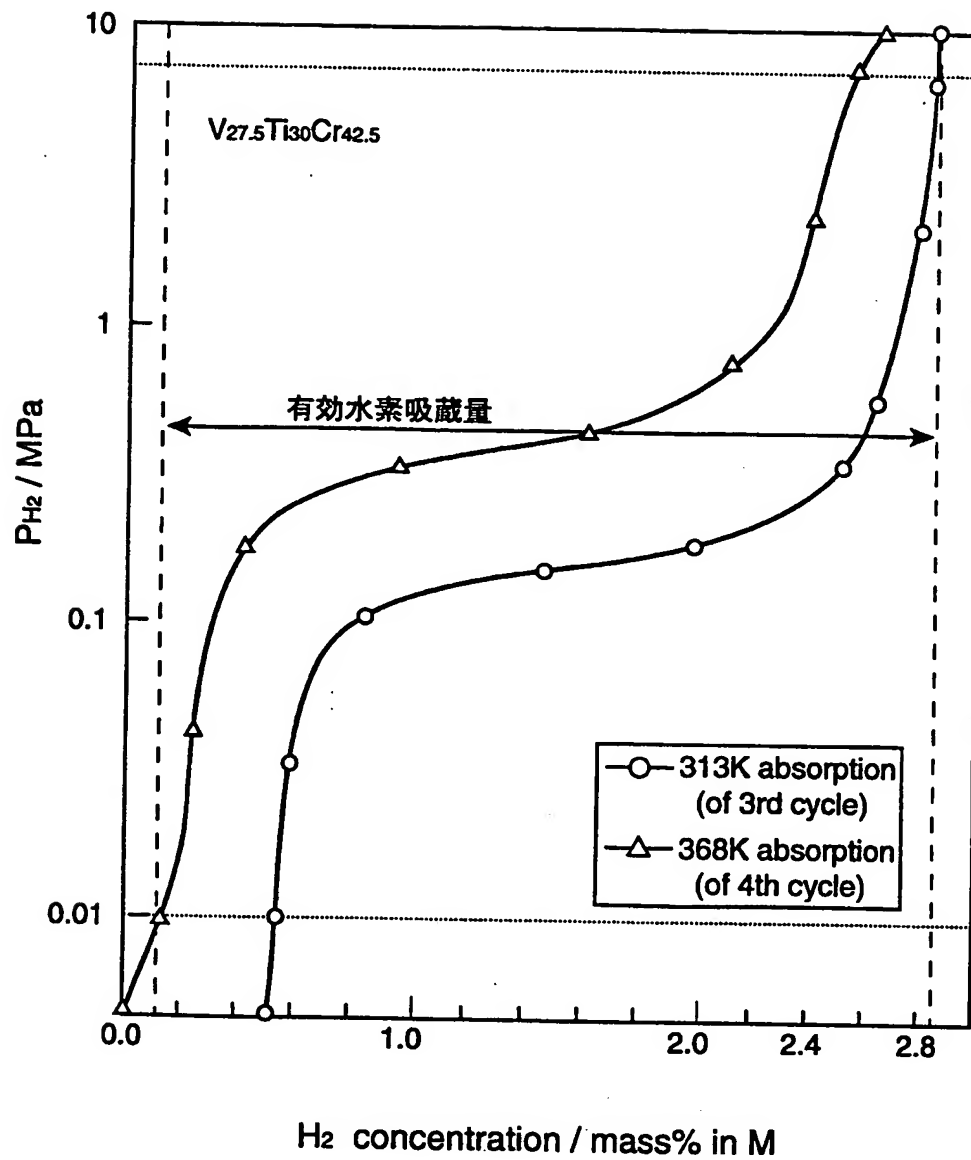
【図 14】



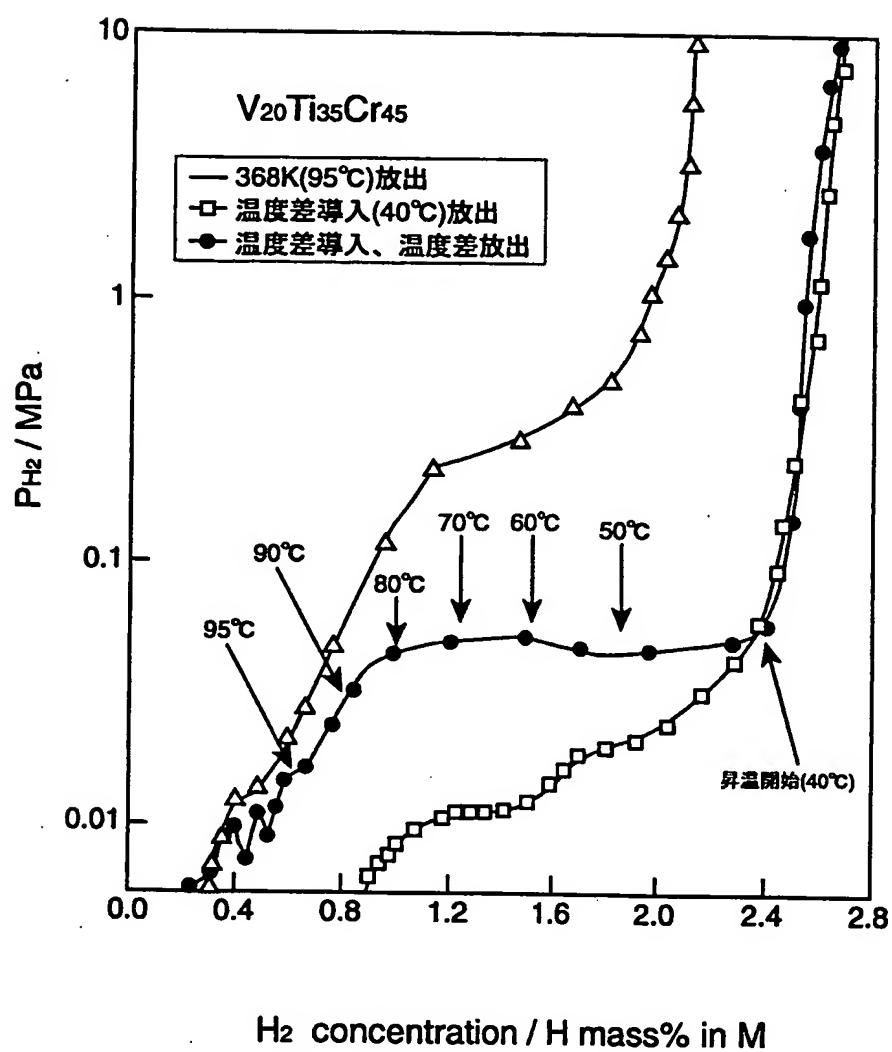
【図 15】



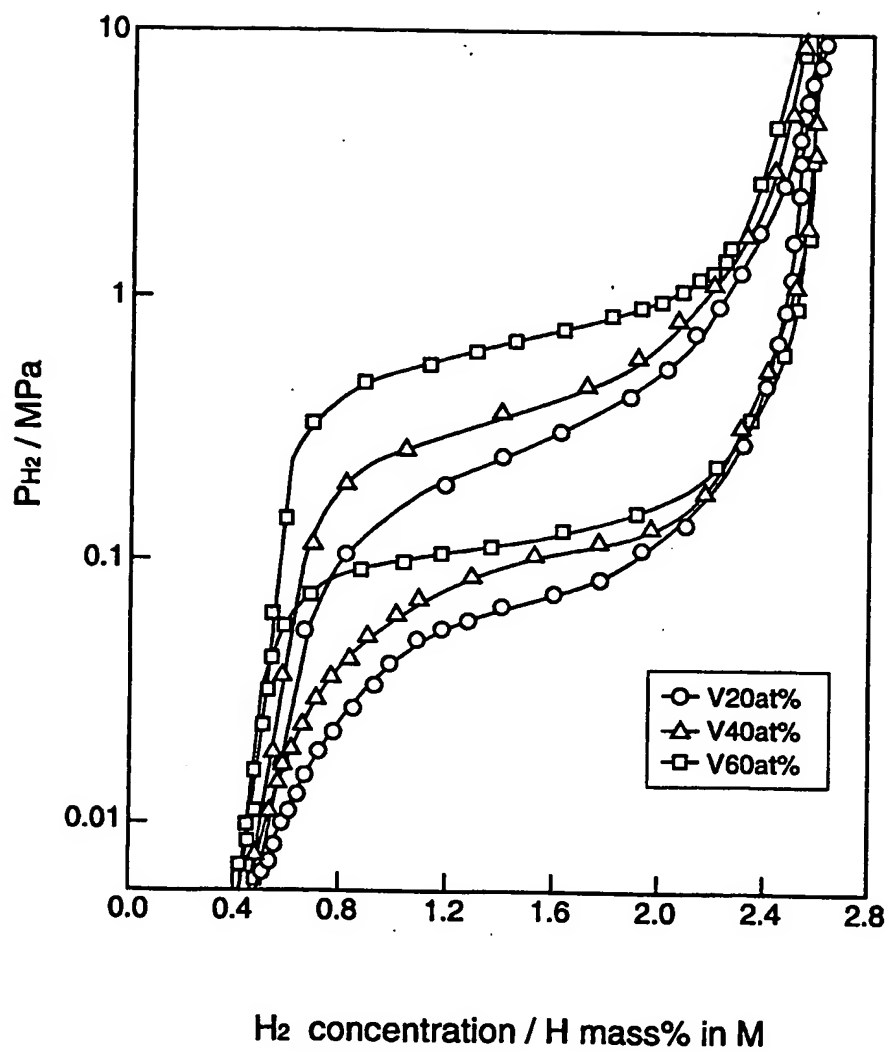
【図 16】



【図 17】

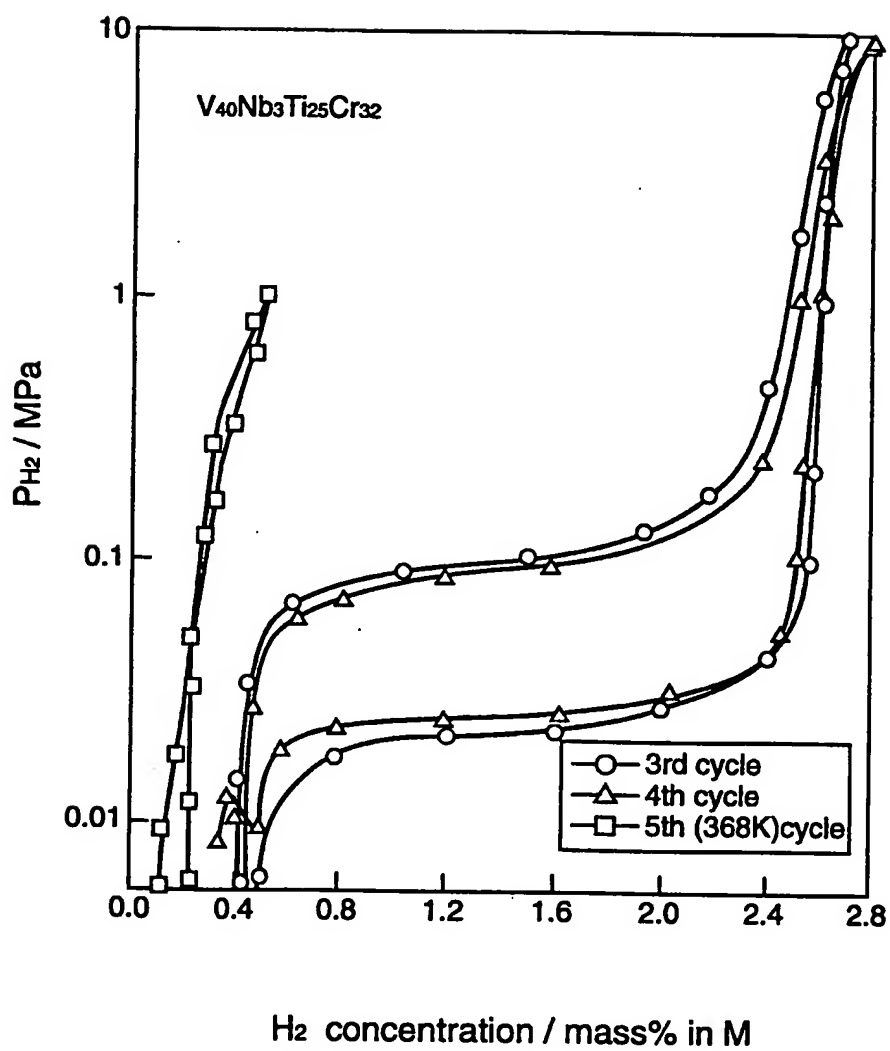


【図 18】

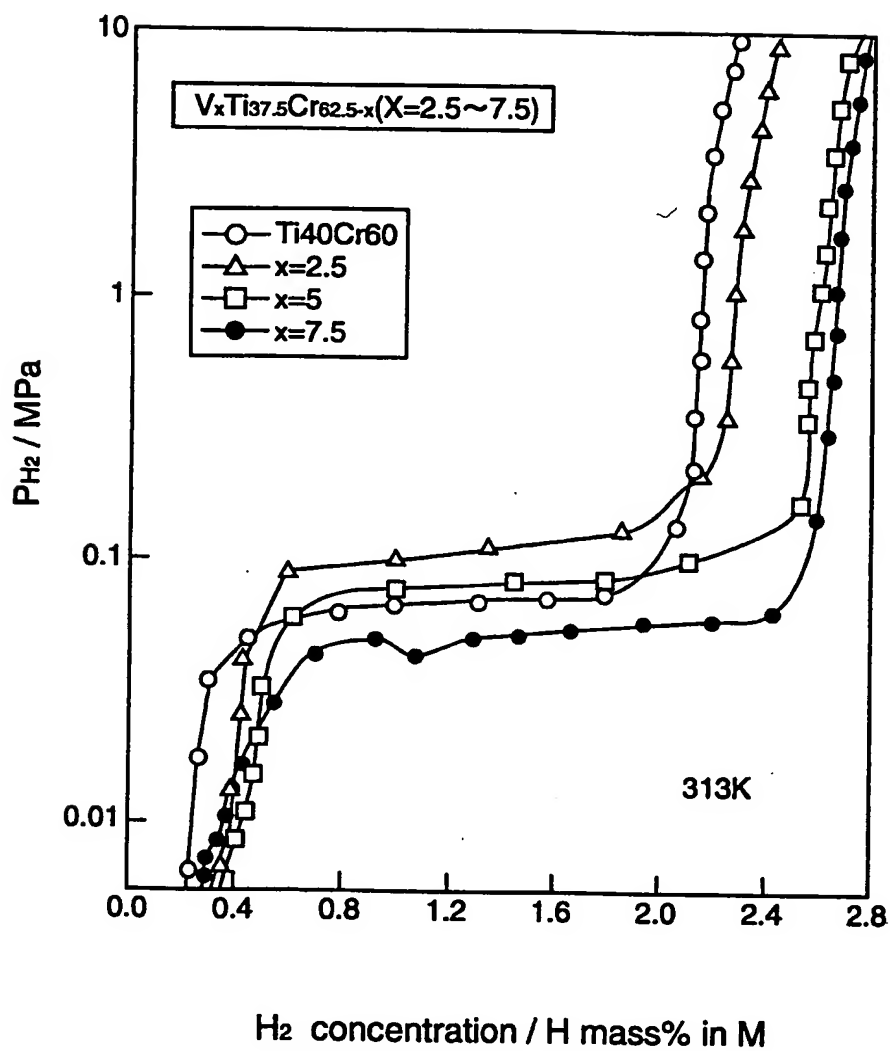


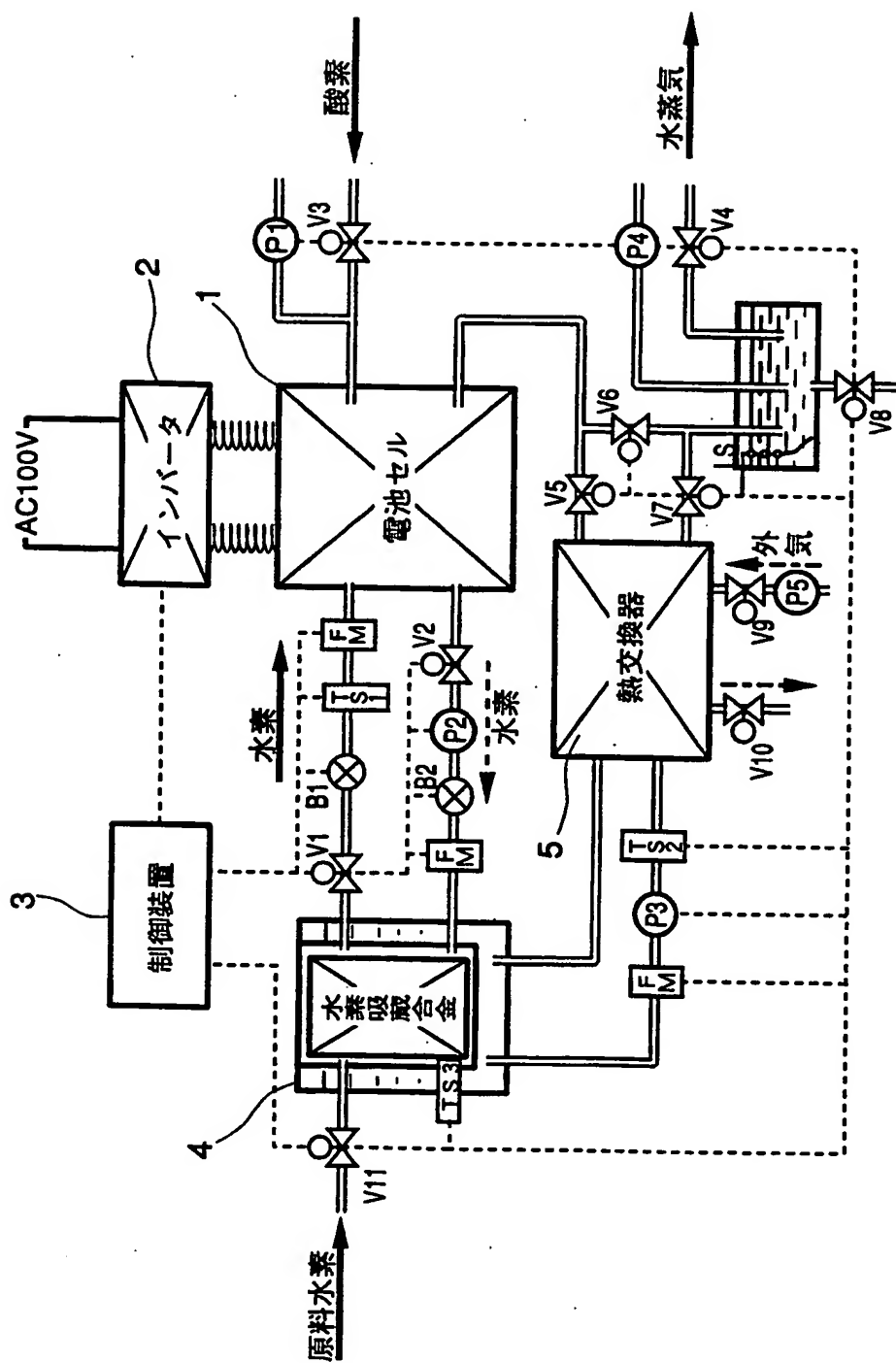


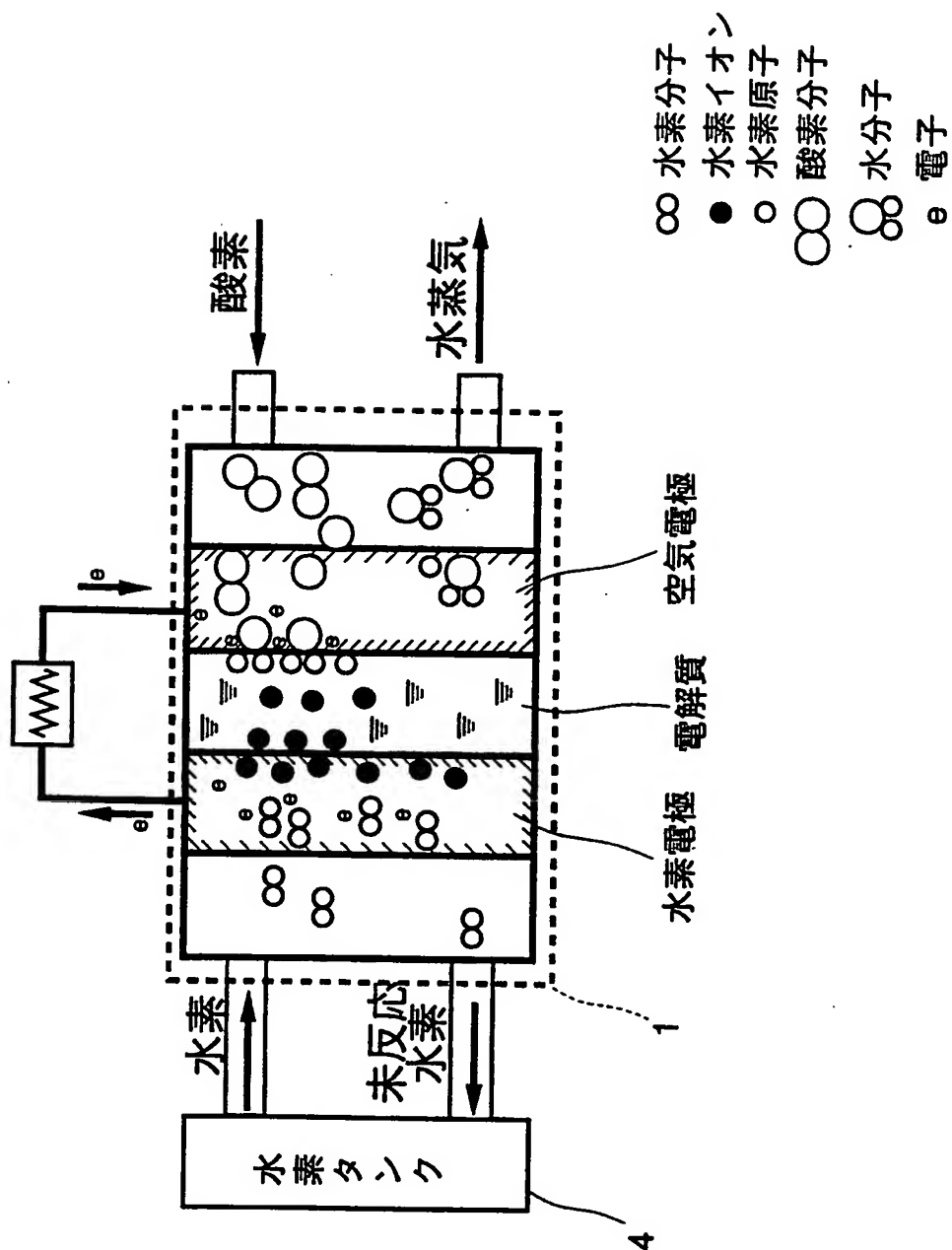
【図 19】



【図 20】







## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06546

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IntCl7 C22C27/02, H01M8/04, C01B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IntCl7 C22C1/00, 27/02, , 27/06, 14/00, H01M8/04-06, C01B3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 10-110225, (Toyota Motor Corporation), 28 April, 1998 (28,04,98), Claims; Table 1 & EP, 959144, A & WO, 98/14627, A1	1-4, 6 5, 7-16
Y	JP, 61-250135, A (Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.), 07 November, 1986 (07,11,86), Claims (Family: none)	5
Y	JP, 6-158194, A (Toyota Motor Corporation), 07 June, 1994 (07,06,94), Claims; page 3, left column, lines 43,44; right column, Line 44 to page 5, left column, line 2 (Family: none)	7-13
Y	JP, 8-222252, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 30 August, 1996 (30,08,96), Claims; page 1, left column, lines 28-47 (Family: none)	14-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 February, 2000 (22.02.00)Date of mailing of the international search report  
07 March, 2000 (07.03.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P99/06546

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

IntCl<sup>1</sup> C22C27/02, H01M8/04, C01B3/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

IntCl<sup>1</sup> C22C1/00, 27/02, , 27/06, 14/00, H01M8/04-06, C01B3/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP10-110225 (トヨタ自動車株式会社), 28, 4月, 1998 (28, 04, 9	1-4, 6
Y	8)、特許請求の範囲, 表 1 & EP, 959144, A&W098/14627, A1	5, 7-16
Y	JP61-250135, A (日本冶金工業株式会社), 7, 11月, 1986 (07, 11,	5
	86) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	
Y	JP6-158194, A (トヨタ自動車株式会社), 7, 6月, 1994 (07, 06, 9	7-13
	4) 特許請求の範囲, 第3頁左欄 43, 44行、右欄第44行~第	
	5頁左欄第2行、(ファミリーなし)	
Y	JP8-222252, A (三菱重工業株式会社), 30, 8月, 1996 (30, 08, 9	14-16
	6)、特許請求の範囲, 第1頁左欄第28-47行、(ファミリーなし)	

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.02.00

国際調査報告の発送日

07.03.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 武

4 K

9 2 7 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3435